THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert CADORET
Maître-Assistant

PREMIÈRE THÈSE

Étude du développement relatif des formes caractéristiques des cristaux non-centrosymétriques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 octobre 1965 devant la Commission d'examen

MM.	J. WYART	Membre de l'Institut
	J. L. COJAN	Président
	J. C. MONIER R. HOCART H. CURIEN	Invités

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert CADORET
Maître-Assistant

PREMIÈRE THÈSE

Étude du développement relatif des formes caractéristiques des cristaux non-centrosymétriques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 octobre 1965 devant la Commission d'examen

MM.	J. WYART	Membre de l'Institut
	J. L. COJAN	Président
	J. C. MONIER R. HOCART H. CURIEN	Invités

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

Doyen : M. LOZAC'H

Assesseur : M. GIACOMO

Personnel enseignant :

Professeurs :

MM.	LOZAC'H	(Chimie)
	GIACOMO	(Physique)
	DANGEARD	(Géologie)
	SCHERER	(Physique Générale)
	APERY	(Mathématiques pures)
	JACQUET	(Microbiologie)
	PITOT	(Botanique)
	CAMPBELL	(Mécanique rationnelle)
	VIALLE	(Chimie)
	COJAN	(Physique)
	PALLU de la BARRIERE	(Mathématiques)
	PHAM	(Mathématiques)
	MONIER	(Minéralogie)
	CONIA	(Chimie)
	PAREYN	(Géologie)
Mme	GAYRAL	(Botanique)
MM.	ROMANET	(Chimie générale)
	BINET	(Botanique)
	THUREAU	(Physique)
	NATAF	(Mathématiques)
	PINAZZI	(Chimie)
	RYBAK	(Physiologie animale)
	LUBET	(Zoologie)

Professeurs sans chaire :

MM.	DOGUET	(Biologie végétale)
	MABBOUX-STROMBERG	(Physique)
	BERNARD Maurice	(Chimie)
	BARRAT	(Physique)
	LEGROS	(Physique)
	GAULT	(Chimie)
Mlle	DEMEUSY	(Biologie)
Mme	BLANCHETON	(Mathématiques)
MM.	DESCHANVRES	(Chimie)
	THUILLIER	(Chimie)

Maîtres de Conférences :

MM.	MOLLIER	(Chimie)
	KAUFFMANN	(Microbiologie)
	CACHON	(Zoologie)
	SIGNORET	(Zoologie)
	MERCOUROFF	(Physique)
	PONS	(Physique appliquée)
	FORTINI	(Electronique)
	HERVE	(Mécanique appliquée)
	LEHMANN	(Physique)
	BERNARD Jean	(Mathématiques)
	BOULET	(Psychophysiologie)
Mme	GRANDET	(Mathématiques M. P. C.)

Conseiller administratif,

Secrétaire de la Faculté des Sciences :

M. CAUCAL.

A MON MAITRE

MONSIEUR J. C. MONIER

Professeur à la Faculté des Sciences de Caen

en témoignage de ma respectueuse reconnaissance

A MA FAMILLE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547014_0016

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences de l'Université de CAEN sous la direction de Monsieur le Professeur J. C. MONIER.

Je suis heureux de lui témoigner ici ma respectueuse reconnaissance pour les conseils qu'il m'a prodigués, le soutien qu'il m'a apporté, et sans lesquels ce travail n'aurait pu être réalisé.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur R. KERN Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de NANCY, et à Monsieur le Dr. P. HARTMAN Lecturer in Cristallography à l'Université de LEIDEN, pour leurs critiques bienveillantes et pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à cette étude.

Je remercie vivement tous ceux avec lesquels j'ai eu des discussions profitables, spécialement les participants du R. C. P. 14 et des "Séminaires de Cristallographie".

Je prie Monsieur J. WYART, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de PARIS, Monsieur J. L. COJAN, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de CAEN, Messieurs R. HOCART et H. CURIEN, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de PARIS, qui ont accepté de juger ce travail, de bien vouloir trouver ici l'expression de mes remerciements très respectueux.

Que mes camarades de Laboratoire et tous ceux dont l'aide m'a été précieuse dans la réalisation de ce travail, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

INTRODUCTION

La cristallographie géométrique permet de classer les formes des holoédries en deux catégories, celles qui sont modifiables, et celles qui ne sont pas modifiables dans les mériédries correspondantes. Dans les mériédries non centrées, deux formes complémentaires {h k l} et $\{\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}\}$, c'est-à-dire qui se rapportent à une même forme modifiable de l'holoédrie, ne sont pas équivalentes. Cette non-équivalence peut se manifester morphologiquement sur les cristaux, par un développement différent de ces formes complémentaires.

Lors de la croissance d'un cristal, les faces dont les vitesses normales de croissance sont les plus lentes, se développent, au détriment des autres faces. L'étude du développement relatif des formes complémentaires qui limitent un cristal non centrosymétrique se ramène donc à l'étude de la cinétique de croissance des faces qui appartiennent à ces formes. Les valeurs des vitesses normales de croissance des faces cristallines ont été jusque-là établies sans tenir compte des différences que présentent les atomes des couches superficielles par rapport à ceux des couches profondes. Si l'on traite ainsi le cas des formes complémentaires d'un cristal non centrosymétrique, {h k l} et $\{\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}\}$ par exemple, on trouve pour les faces opposées des vitesses normales de croissance égales.

La dissymétrie d'environnement à laquelle sont soumis les atomes externes d'une face cristalline entraînera une déformation des couches superficielles, d'autant plus importante que les atomes sont plus déformables, et leur environnement plus dissymétrique. A cette action du milieu cristallin sur les atomes superficiels, il faut ajouter celle du milieu ambiant, qui se manifeste par l'adsorption des particules étrangères sur une face cristalline, et notamment des molécules de solvant si la croissance a lieu à partir de solution. L'absence de centre de symétrie implique une terminaison atomique différente de deux faces opposées appartenant à deux formes complémentaires telles que {h k l} et $\{\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}\}$. Si les atomes constitutifs du cristal ont des propriétés suffisamment distinctes, les énergies de déformation des couches superficielles et, si la croissance s'effectue à partir de solution, les énergies d'adsorption des molécules de solvant sur les faces cristallines, seront différentes sur les faces de {h k l} et celles de $\{\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}\}$. Il en résultera des vitesses normales de croissances non identiques.

Kern et Monier (1955, 1956) ont montré sur des cristaux de blende, wurtzite, chalcopyrite et d'autres composés de structure analogue, que, de deux formes complémentaires {h k l} et $\{\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}\}$, la plus développée est celle dont les faces sont terminées par les atomes les plus polarisables. Ils ont

alors émis l'hypothèse selon laquelle la vitesse normale de croissance, en milieu pur, était la plus lente pour les faces qui présentaient la plus forte énergie de polarisation.

L'étude de l'influence de la déformation et de la solvatation des couches superficielles, sur le développement relatif des formes complémentaires des cristaux non centrosymétriques, a été l'objet de ce travail qui comporte trois aspects :

1/ La détermination du rapport des vitesses normales de croissance de deux faces opposées, appartenant à deux formes complémentaires d'un cristal non centrosymétrique, en fonction des énergies de polarisation et de solvatation des couches superficielles de ces faces. Cette détermination théorique est exposée dans le chapitre II, le chapitre I étant constitué de rappels sur les théories générales de la croissance cristalline, que nous avons utilisées.

2/ Le calcul de ce rapport pour les composés appartenant aux types structuraux blende et wurtzite, et la comparaison des résultats ainsi obtenus avec les résultats expérimentaux. Ceci est exposé dans le chapitre IV, la méthode de calcul que nous avons mise au point étant donnée dans le chapitre III.

3/ L'étude de plusieurs exemples faisant ressortir à la fois l'influence de la polarisation et de la solvatation des atomes superficiels sur le développement relatif des formes mérièdres non centrées. Les résultats expérimentaux sont réunis dans le chapitre V. Les résultats théoriques et leur comparaison avec les résultats expérimentaux sont exposés dans le chapitre VI.

CHAPITRE I

RAPPELS THÉORIQUES SUR LA CROISSANCE CRISTALLINE

I. 1. MECANISMES DE LA CROISSANCE CRISTALLINE

I.1.1. Modèle de Kossel.

La croissance d'un cristal suppose que les particules cristallines (atomes, ions, molécules ou groupement de molécules) qui proviennent de la phase initiale (vapeur, liquide, solutions) trouvent des sites de fixation sur le cristal. Avant d'aborder la cinétique cristalline, nous allons examiner les différents sites que peut présenter la surface d'un cristal.

Pour cela, utilisons le modèle de Kossel (1927). Le cristal est cubique, et les particules (ou unités de croissance) qu'il s'adjoint pour croître sont conventionnellement représentées par des petits cubes élémentaires. Les faces parallèles à celles de ces cubes sont planes. Les autres sont constituées, comme dans le modèle d'Haüy, d'éléments de faces planes. Une face plane non achevée peut comporter trois sites de fixation I, II ou III (figure I. 1). Que les cristaux soient ioniques ou non, les énergies Φ_I, Φ_{II} ou Φ_{III} nécessaires pour enlever une particule des sites I, II ou III sont, selon Kossel, reliées entre elles par les inégalités :

$$\Phi_I < \Phi_{II} < \Phi_{III}$$

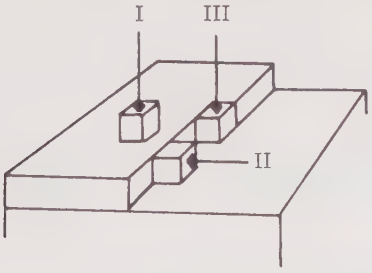


Figure I. 1 - Sites de fixation I, II et III sur une face plane non achevée.

L'énergie d'interaction entre une particule cristalline fixée dans un site III et les autres particules du cristal est égale à l'énergie de réseau, c'est-à-dire à la moitié de l'énergie d'une particule située à l'intérieur du cristal.

Les sites III sont appelés sites de demi-cristal. Ce sont les seuls où la fixation des particules s'effectue de manière stable.

I.1.2. Mécanisme de croissance en phase vapeur selon Volmer.

Le modèle de Kossel explique la croissance d'un cristal par fixation des particules cristallines dans les sites III (Halbkristall Lage en allemand et kinks en anglais) que nous pouvons dénommer crans. Une face plane une fois achevée ne présente plus de tels sites. Le problème qui se pose est donc de déterminer le processus de croissance normale d'une face ne comportant que des sites I.

A partir de résultats expérimentaux, Volmer et Estermann (1921) ont prouvé que la croissance tangentielle des faces cristallines est beaucoup plus rapide que leur croissance normale, et que celle-ci ne peut pas s'effectuer par fixation des particules dans les sites I. D'après Volmer (1939), les particules de la phase vapeur qui arrivent en position I sur une face plane, migrent sur cette face jusqu'à ce qu'elles rencontrent des crans ou reçoivent, au cours de chocs avec les autres particules, une énergie suffisante pour retourner dans la vapeur. Le long d'un gradin les particules diffusent de la même manière jusqu'à trouver un cran, ou repartent dans la vapeur.

Frenkel (1945) puis Burton et Cabrera (1949) ont montré que pour une température $T > 0°K$ un gradin possède un nombre suffisant de crans pour progresser normalement à sa direction. La croissance tangentielle d'une face plane qui présente des gradins peut ainsi très bien se concevoir.

La croissance normale exige de la même manière l'existence de gradins. Selon Volmer (1939), ceux-ci proviennent de la formation d'un embryon de couche ou germe bidimensionnel en équilibre instable avec la vapeur. Un tel germe, appelé germe critique, peut servir de départ à la création d'une nouvelle couche, sa croissance tangentielle étant assurée par fixation des particules cristallines dans les crans que comportent les lisières qui le limitent.

L'avancement d'une face plane i se fait ainsi couche par couche. La vitesse normale de croissance R_i sera fonction de l'énergie d'activation A_i nécessaire à la formation d'un germe bidimensionnel critique, suivant la relation de Volmer

$$R_i = K_i \exp - \frac{A_i}{kT} \qquad (I.1)$$

k est la constante de Boltzmann, T la température absolue à laquelle s'effectue la croissance, A_i est déterminée par molécule du germe, K_i est un coefficient de proportionnalité.

Les faces que l'on peut considérer d'après le modèle de Kossel comme étant constituées d'éléments de faces planes présentent toujours des sites II ou III. Leur progression n'est plus conditionnée par la germination bidimensionnelle. Leur vitesse normale de croissance sera supérieure à celle d'une face plane. Elles seront donc absentes sur les cristaux obtenus à partir de vapeur, et plus généralement en milieu pur.

I.1.3. Mécanisme de croissance en phase vapeur selon Burton, Cabrera et Frank.

Burton, Cabrera et Frank (1951) ont attiré l'attention sur le fait qu'aux faibles sursaturations, la probabilité de formation d'un germe bidimensionnel

sur une face plane cristalline était négligeable. D'après la théorie de Volmer, la croissance d'un cristal à partir de la faible sursaturation de vapeur que l'on observe expérimentalement, était donc inexplicable. D'autre part, Burton et Cabrera (1949) ont montré que les fluctuations thermodynamiques ne pouvaient créer un gradin sur les faces planes qui limitent les cristaux, qu'à partir d'une température critique voisine de celle de la fusion, supérieure à celle des expériences réalisées. Frank (1949) émit alors l'idée que la croissance était favorisée par la présence de dislocations vis dans les cristaux réels. Une telle dislocation émergeant sur une face plane engendre en effet un gradin, ou arête exposée (figure I. 2). Le mécanisme de croissance d'une face plane, selon Burton, Cabrera et Frank, est alors le suivant : les particules cristallines qui viennent de la vapeur diffusent sur la surface vers le gradin, puis le long du gradin, jusqu'à ce qu'elles se fixent dans les crans ou retournent dans la vapeur. L'arête exposée dont la progression est ainsi assurée, se déplacera tout en restant ancrée au point d'émergence O. De cette façon, elle avance et s'enroule autour du point O jusqu'à former finalement une spirale dont le rayon de courbure r_c au centre est celui d'un germe critique bidimensionnel en équilibre instable avec la vapeur (figure I. 3). L'avancement des gradins de cette spirale, appelée spirale de croissance, entraîne la croissance normale de la face par couches successives d'épaisseur égale à leur hauteur. La spirale de croissance conserve sa forme et progresse dans la même direction $\overrightarrow{ON}$ que la face (figure I. 3).

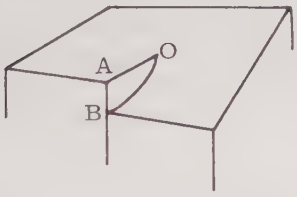


Figure I. 2 - Emergence d'une dislocation vis sur une face plane. O est le point d'émergence, OAB est l'arête exposée.

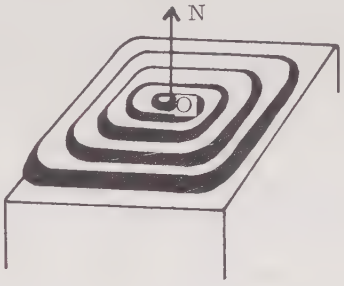


Figure I. 3 - Spirale de croissance sur une face cristalline normale à $\overrightarrow{ON}$.

I. 2. CLASSIFICATION DES FACES CRISTALLINES

Pour étudier l'influence des phénomènes de surface tels que la déformation des atomes superficiels, ou l'adsorption des impuretés sur la croissance cristalline, il est primordial de connaître le profil et la terminaison atomique des faces qui peuvent apparaître. Ces informations sont pour une part données par le classement des différentes faces possibles, selon leur mode de croissance en milieu pur.

I.2.1. Classification de Stranski-Kaischew, reliée á la forme d'équilibre.

- Forme d'équilibre des cristaux.

La forme que présente un cristal en équilibre dans un milieu pur sursaturé, appelée forme d'équilibre, est celle qui correspond à son enthalpie libre minimum. Elle obéit à la condition de Curie (1885) et Gibbs (1875-1878)

$$\sum \sigma_i F_i = \text{minimum à} \quad V_c, \ T, \ \text{et} \ \alpha = \text{constantes} \tag{I. 2}$$

V_c est le volume du cristal, σ_i l'enthalpie libre (encore appelée énergie libre) par unité de surface de la face i, et F_i l'aire de cette face. T est la température absolue du milieu ambiant, et α son degré de dépassement. $\alpha = f_h/f_\infty \simeq p_h/p_\infty$, si ce milieu est constitué de la vapeur du composé cristallin, et $\alpha = a_h/a_\infty \simeq c_h/c_\infty$ s'il est constitué d'une solution. f_h et f_∞ sont les fugacités, tandis que p_h et p_∞ sont les pressions de la vapeur sursaturée et saturée. a_h et a_∞ sont les activités tandis que c_h et c_∞ sont les concentrations de la solution sursaturée et saturée. De manière générale, on peut écrire $\alpha \simeq n_h/n_\infty$, n_h et n_∞ étant les nombres de molécules cristallines par unité de volume du milieu ambiant sursaturé et saturé.

Selon Born et Stern (1919), $\sigma_i = \mathfrak{C}/2$, $\mathfrak{C}$ étant le travail par unité de surface nécessaire pour séparer par voie isotherme et réversible, un cristal en deux demi-cristaux limités par les faces opposées i et $\bar{i}$, et éloigner les deux parties ainsi obtenues à une distance infinie l'une de l'autre.

La forme d'équilibre obéit également à la relation de Wulff (1901) :

$$\sigma_i/h_i = \lambda^{-1} \tag{I. 3}$$

h_i est la distance de la face i au centre du cristal, et λ^{-1} une constante indépendante de la face considérée.

La construction de la forme d'équilibre peut ainsi s'obtenir de la façon suivante : on trace à partir d'un point les normales à toutes les faces possibles du cristal, puis à une distance h_i proportionnelle à σ_i, les plans normaux à ces directions. Le plus petit polyèdre obtenu est constitué par les faces de la forme d'équilibre.

On peut déduire du théorème et de la construction de Wulff que les faces les plus développées sur la forme d'équilibre sont celles pour lesquelles l'énergie libre de surface σ_i a la plus faible valeur.

La constante λ^{-1} est donnée par l'équation de Volmer

$$\lambda^{-1} = \frac{1}{2v_o} \frac{\delta \sum \sigma_i F_i}{\delta n_c} \tag{I. 4}$$

avec $\delta \sum \sigma_i F_i / \delta n_c = kTL_n\alpha$

n_c est le nombre de molécules du cristal, v_o le volume d'une molécule dans le cristal.

Selon Stranski et Kaischew (1931, 1934) toutes les faces de la forme d'équilibre doivent avoir le même travail moyen de séparation $\bar{\Phi}_h$ par molécule, c'est-à-dire si le milieu ambiant est la vapeur, la même pression de vapeur p_h. La relation (I. 4) peut donc s'exprimer sous la forme

$$\delta \sum \sigma_i F_i / \delta n_c = kTL_n\alpha = \Phi_{1/2} - \bar{\Phi}_h \tag{I. 5}$$

$\Phi_{1/2}$ est le travail de séparation d'une molécule d'un site de demi-cristal.

Plus généralement, on peut écrire avec Honigmann (1958, 1963)

$$kTL_n\alpha = \mu_{1/2} - \bar{\mu}_h$$

$\mu_{1/2}$ et $\overline{\mu}_h$ étant respectivement les potentiels chimiques de la phase ambiante saturée et sursaturée.

L'obtention de la forme d'équilibre souvent difficile par la méthode de Wulff, devient alors possible par la méthode de Stranski et Kaischew. Cette méthode, s'appuyant sur les relations précédentes, consiste à remplir tous les sites x vacants pour lesquels le travail de séparation $\Phi_x > \Phi_{1/2}$, et à enlever toutes les particules des sites x pour lesquels $\Phi_x < \Phi_{1/2}$, en partant d'une forme simple choisie arbitrairement.

La forme d'équilibre d'un cristal ne peut être obtenue que dans des conditions bien déterminées qui ne sont pas en général réalisées au cours des expériences. Ces conditions ont été explicitées par Lemmlein (1954), Klija (1955), et plus récemment par Bienfait et Kern (1964). L'intérêt de sa détermination théorique réside dans le fait qu'elle permet de connaître les faces qui pourront limiter la forme de croissance d'un cristal, en milieu pur, comme nous le verrons plus loin.

- Forme d'équilibre d'un germe bidimensionnel sur une face plane i.

Selon Brandes (1927), et Strański-Kaischew (1935), un germe bidimensionnel en équilibre sur une face cristalline est plus ou moins polygonal. Il est limité par des gradins fermés ou lisières, dont l'enthalpie libre (ou énergie libre) par unité de longueur dépend de la direction. La condition d'équilibre s'exprime par des relations analogues à celles indiquées pour la forme d'équilibre tridimensionnelle du cristal.

$$\sum_i \rho_s \, {}_iL_s = \text{minimum} \qquad n_g = \text{constante} \tag{I. 6}$$

T = constante, α = constante.

${}_i\rho_s$ et ${}_iL_s$ sont respectivement l'enthalpie libre par unité de longueur, et la longueur du gradin de direction s du germe situé sur la face i ; n_g est le nombre de molécules de ce germe.

On a de même

$$\frac{{}_i\rho_s}{{}_ih_s} = \frac{1}{2f_o} \frac{\delta \sum_i \rho_s \, {}_iL_s}{\delta n_g} = \frac{kTL_n\alpha}{2f_o} \tag{I. 7}$$

avec $kTL_n\alpha = \Phi_{1/2} - \overline{\Phi}_h = \mu_{1/2} - \overline{\mu}_h$

${}_ih_s$ est la distance de la lisière de direction s au centre du germe, f_o est l'aire qu'occupe une molécule sur une lisière.

On peut obtenir le germe bidimensionnel sur une face i par la construction de Wulff ramenée à un espace à deux dimensions, et par la méthode de Stranski et Kaischew, en partant d'une forme simple pour ce germe. Les lisières les plus développées sont celles pour lesquelles l'énergie libre spécifique a la plus faible valeur.

Pour une valeur donnée de $kTL_n\alpha$ il existe un germe bidimensionnel en équilibre avec la phase ambiante. Son enthalpie libre est donnée par l'équation de Gibbs-Thompson.

$$\Delta G_i = - n_g \, kTL_n\alpha + \sum_s {}_i\rho_s \, {}_iL_s$$

Exprimer la condition d'équilibre par la relation (I. 7) revient à écrire que $\delta(\Delta G_i)/\delta n_g = 0$, c'est-à-dire que les potentiels chimiques du germe et de la phase ambiante supposée infinie, sont égaux.

Tous les germes affectant la forme d'équilibre c'est-à-dire obéissant à la condition (I. 6), sont homothétiques les uns des autres. Le plus petit possible est en équilibre labile avec la phase ambiante. C'est le germe bidimensionnel critique de Volmer. Le calcul de la variation de l'enthalpie libre ΔG_i que subissent les molécules venant de la phase ambiante pour former un germe critique sur la face i, c'est-à-dire de l'énergie d'activation nécessaire à sa formation conduit à la valeur

$$A_i = \left(\sum {}_i\rho_s \, {}_i l_s\right)^2 / 4\, KTL_n \alpha \qquad (I.\ 8)$$

${}_i l_s$ étant la longueur de la lisière de direction s, ramenée à une molécule.

La connaissance du contour polygonal des germes bidimensionnels en équilibre sur une face plane i est indispensable à l'évaluation de A_i, et par conséquent, suivant la relation (I. 1), à l'évaluation de la vitesse normale de croissance R_i de cette face.

Classification des faces cristallines, selon leur mode de croissance, d'après Stranski et Kaischew.

Stranski et Kaischew (1935) divisent les faces cristallines en trois types (figure I. 4) appelés A_2, A_1 et A_0 par Honigmann (1958, 1963).

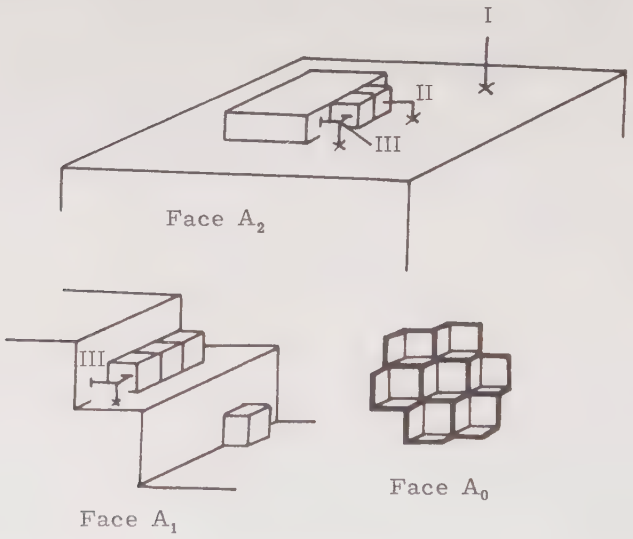


Figure I. 4 - Faces de type A_2, A_1 et A_0 avec les sites I, II et III de Kossel.

1/ Faces A_2 : Ces faces sont planes et progressent par formation de germes bidimensionnels, selon la théorie de Volmer (1939). Les sites de croissance (sites III de Kossel, ou sites de demi-cristal) se trouvent le long des lisières. En dehors de ceux qui existent sur les bords des germes, tous les sites sont de type I de Kossel.

2/ Faces A_1 : Ces faces ont le profil d'un escalier. Elles sont constituées d'éléments de faces planes. Elles poussent par formation de germes unidimensionnels. Les sites de croissance sont en bout de ces germes.

3/ Faces A_0 : Tous les sites superficiels sont des sites de croissance. La germination n'est pas nécessaire à leur avancement.

Les faces A_2 progressent couche par couche. La vitesse normale de croissance est bien inférieure, pour ces faces, et bien supérieure pour les faces A_0, à celle des faces de type A_1.

Les formes de croissance des cristaux obtenus à partir d'un milieu pur sursaturé sont donc constituées par des faces A_2. Selon Stranski et Kaischew, seules les faces de la forme d'équilibre sont de ce type.

La méthode de Stranski-Kaischew, indiquée précédemment, permet ainsi de déterminer les faces planes d'un cristal, les lisières des germes bidimensionnels critiques situés sur ces faces, et leur structure superficielle. Elle s'avère efficace dans le cas des cristaux cubiques, mais beaucoup plus difficilement utilisable pour les structures plus compliquées.

I.2.2. Classification structurale de Hartman et Perdok.

La première tentative pour relier le faciès cristallin à la structure fut celle de Bravais (1866) qui émit l'hypothèse suivant laquelle les faces les plus importantes d'un cristal étaient parallèles aux plans de plus grande densité réticulaire du réseau. Cette loi, basée sur les quatorze types de réseaux de Bravais souffrait de nombreuses exceptions. Donnay et Harker (1937) obtinrent une meilleure concordance en remarquant qu'il fallait non seulement utiliser les éléments de symétrie du réseau, mais aussi les éléments de symétrie translatoire des 230 groupes de recouvrement. Les lois de Bravais et de Donnay et Harker, basées sur des considérations purement géométriques avaient l'inconvénient de ne pas faire intervenir les facteurs énergétiques dont dépendent les mécanismes de croissance.

Hartman et Perdok (1955) tinrent compte de ces facteurs en introduisant la notion de chaînes de liaisons périodiques ou (P. B. C.) (Periodic bond chains). Ces auteurs ont utilisé d'une part les liaisons qui interviennent entre une particule cristalline (atome, ion, molécule ou groupement de molécules) et celles situées dans la première sphère de coordination, d'autre part leur répétition périodique dans la structure, pour former suivant plusieurs directions cristallographiques des chaînes de liaisons périodiques ou (P. B. C.). La direction d'une chaîne est définie par le vecteur période de répétition (figure I. 5).

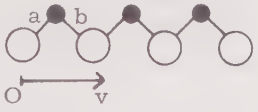


Figure I. 5 - (PBC) constitué par les liaisons a et b. $\vec{Ov}$ est le vecteur période de répétition.

Parallèlement à certaines faces appelées F (flat faces), la structure peut être divisée en tranches parallèles identiques, stoechiométriques, à l'intérieur desquelles les particules cristallines sont reliées entre elles par au moins deux (P. B. C.). Selon Hartman (1956, 1959, 1963), ces tranches ne doivent pas présenter de moment dipolaire normal.

Les faces F sont celles dont la croissance se fait couche par couche ; le dépôt d'une couche sur l'autre est assuré par la germination bidimensionnelle, ou par la progression de spirales de croissance, selon la sursaturation du milieu. L'épaisseur d'une couche de croissance est au minimum celle d'une tranche de (P. B. C.). *Ces faces F correspondent généralement à celles de type* A_2 de Honigmann.

Les autres faces cristallines sont de type S ou K. Les faces S (stepped faces) ont un profil en escalier. Elles sont parallèles à un (P. B. C.) n'ayant pas de moment dipolaire normal à sa direction. Elles correspondent aux faces A_1 de Honigmann. Les faces K (kinked faces) ne sont parallèles à aucun (P. B. C.), tous les sites superficiels sont des sites de demi-cristal. Elles correspondent aux faces A_0 de Honigmann.

La théorie de Hartman et Perdok, complétée récemment par Hartman (1963) permet 1) de déterminer les faces planes d'un cristal, 2) de connaître leur structure superficielle, une face F se termine en effet obligatoirement par le côté correspondant de la tranche à laquelle elle est parallèle, 3) d'effectuer des calculs énergétiques à partir des expressions de Madelung, par la méthode de groupement des rangées d'ions publiée par Hartman (1956). Elle s'avère d'autre part très utilisable pour les structures complexes.

I. 3. INFLUENCE DE LA DEFORMATION DES PARTICULES SUPERFICIELLES, ET DE LEUR SOLVATATION, SUR LA FORME D'EQUILIBRE DES CRISTAUX NON CENTROSYMETRIQUES

I.3.1. Influence de la déformation des particules superficielles.

L'énergie libre spécifique de surface σ_i d'une face i, définie dans le paragraphe I. 2. 1. aura une valeur différente, suivant que l'on considère ou non les déformations que subissent les particules superficielles par rapport à celles qui sont situées à l'intérieur du cristal. Soient σ_i' et $\sigma_{\bar{i}}'$ les énergies libres spécifiques des faces i et $\bar{i}$ idéales, σ_i et $\sigma_{\bar{i}}$ les mêmes énergies pour un cristal réel, dont les faces présentent une certaine déformation par rapport à celles du cristal idéal.

On peut écrire les relations

$$\begin{aligned} \sigma_i &= \sigma_i' + \Delta\sigma_i \\ \sigma_{\bar{i}} &= \sigma_{\bar{i}}' + \Delta\sigma_{\bar{i}} \end{aligned} \qquad \text{avec} \quad \sigma_i' = \sigma_{\bar{i}}' \tag{I. 9}$$

$\Delta\sigma_i$ et $\Delta\sigma_{\bar{i}}$ sont alors les termes des énergies libres spécifiques des faces i et $\bar{i}$ dûs à la déformation superficielle.

Le travail $\mathcal{C}$ nécessaire pour séparer un cristal en deux demi-cristaux limités par les faces opposées i et $\bar{i}$ sera

$$\mathcal{C} = \sigma_i + \sigma_{\bar{i}}$$

Si les deux faces opposées sont équivalentes, ce qui est le cas pour les cristaux centrosymétriques et pour les formes non modifiables des cristaux non centrosymétriques, nous aurons

$$\Delta\sigma_i = \Delta\sigma_{\bar{i}}, \qquad \text{et} \qquad \sigma_i = \sigma_{\bar{i}} = \mathcal{C}/2$$

Nous retrouvons alors la relation de Born et Stern.

Deux faces opposées appartenant à deux formes complémentaires donc non équivalentes, ont une terminaison atomique différente, et peuvent par conséquent présenter des énergies de déformation dissemblables, d'où

$$\Delta\sigma_i \neq \Delta\sigma_{\bar{i}} \quad \text{et} \quad \sigma_i \neq \sigma_{\bar{i}}$$

Voyons quelle peut-être l'importance de ces énergies de déformation. Le calcul du terme $\Delta\sigma_i = \Delta\sigma_{\bar{i}}$ pour les faces (1 0 0) et (1 1 0) des halogénures alcalins a été effectué par Benson (1961), en tenant compte de la déformation du nuage électronique, c'est-à-dire de la polarisation électronique, et du déplacement du noyau, c'est-à-dire de la polarisation ionique, des ions situés dans les couches superficielles. Il conduit à une grandeur négative dont la valeur absolue atteint par exemple dans le cas de la face (1 0 0) de LiI et LiBr, environ 60 % de celle de σ_i calculée selon la théorie classique de Born et Mayer (1932). Des calculs analogues moins précis avaient été faits auparavant par Biémuller (1926), Lennard-Jones et Dent (1928), Dent (1929), Molière, Rathje et Stranski (1949), Shuttleworth (1949), Verwey (1946), en ne faisant intervenir que la déformation des ions situés dans la dernière couche. Huang et Wyllie (1949) ont montré d'autre part que les énergies de déformation superficielle sont faibles pour les métaux. Shuttleworth (1949) aboutit à la même conclusion pour les cristaux à liaison de Van der Waals.

L'importance des termes $\Delta\sigma_i$ et $\Delta\sigma_{\bar{i}}$ n'est donc pas à négliger pour les cristaux dont les atomes portent une charge relativement importante, mais peut être considérée comme faible dans le cas contraire.

De façon générale, l'énergie de polarisation électronique apporte une contribution beaucoup plus élevée que celle de la polarisation ionique, à l'énergie de déformation superficielle. Kern et Monier (1955, 1956) ont montré sur des cristaux de blende, wurtzite, chalcopyrite et autres composés de structures analogues, que de deux formes complémentaires $\{h\ k\ l\}$ et $\{\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}\}$, la plus développée est celle dont les faces sont terminées par les atomes à plus forte polarisabilité électronique. Ils ont alors attribué à l'énergie de polarisation électronique de ces faces, le fait que la forme de croissance mette en évidence le caractère hémièdre des cristaux obtenus en milieu pur.

Si on admet, pour ces composés, que l'énergie de polarisation électronique est plus importante sur les faces $\bar{i}$ de la forme $\{\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}\}$ que sur leurs opposées i de la forme complémentaire $\{h\ k\ l\}$, on aura

$$\Delta\sigma_{\bar{i}} < \Delta\sigma_i \quad \text{donc} \quad \sigma_{\bar{i}} < \sigma_i$$

On peut déduire de cette relation que sur la forme d'équilibre les faces $\bar{i}$ seront plus développées que leurs opposées. Le problème est de savoir s'il doit toujours en être de même pour la forme de croissance. C'est ce que nous verrons en déterminant le rapport $R_i/R_{\bar{i}}$ des vitesses normales de croissance R_i et $R_{\bar{i}}$ de deux faces opposées i et $\bar{i}$, en fonction de la sursaturation et de l'énergie de déformation des particules superficielles.

I.3.2. Influence de la solvatation des particules superficielles.

L'influence du solvant sur la morphologie cristalline observée par Johnson (1910) sur NaCl, par Wells (1946, 1949) sur des cristaux organiques, par Kern (1953, 1955, 1956) sur divers types de sels, par Ledésert et Monier (1960, 1965) sur $Hg(CN)_2$ est un fait absolument reconnu.

Selon Kern et Monier (1955, 1956) la dissymétrie qui existe entre les terminaisons de deux faces opposées i et $\bar{i}$, appartenant à deux formes complémentaire {h k l} et $\{\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}\}$ d'un cristal non centrosymétrique, pourrait provoquer une dissymétrie dans l'action du solvant sur chacune d'elles. L'adsorption plus importante sur les faces de l'une de ces formes entraînerait, d'après ces auteurs, une augmentation de son développement par rapport à celui de la forme complémentaire.

L'adsorption des molécules de solvant sur une face cristalline diminuant son énergie libre spécifique, le raisonnement tenu par Kern et Monier est valable pour la forme d'équilibre, mais seule l'étude de la cinétique cristalline peut nous indiquer si effectivement il en est de même pour la forme de croissance.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA DÉFORMATION ET DE LA SOLVATATION DES COUCHES SUPERFICIELLES, SUR LES VITESSES NORMALES DE CROISSANCE DES FACES OPPOSÉES D'UN CRISTAL NON CENTROSYMÉTRIQUE

A partir de vapeur, le mécanisme de croissance à envisager est celui de la diffusion superficielle des particules cristallines vers les gradins d'une spirale, selon la théorie de Burton, Cabrera et Frank (1951). La germination bidimensionnelle ne devient en effet probable que pour des sursaturations relatives $\gamma = 0,5$ (la sursaturation relative γ est liée au degré de dépassement α par la relation $\gamma = \alpha - 1$) qui sont élevées.

Pour la croissance à partir de solutions faiblement sursaturées, Bennema (1964, 1965) a montré que le mécanisme de Burton, Cabrera et Frank devait également être considéré. Par contre, la germination bidimensionnelle devient probable à des sursaturations relatives beaucoup plus faibles que dans le cas de la vapeur. Il est alors permis de supposer que la croissance puisse se faire par germination bidimensionnelle, suivant la théorie de Volmer, à des sursaturations relativement peu élevées. Bienfait, Boistelle et Kern (1964) envisagent par exemple ce mécanisme à une sursaturation $\gamma = 2.10^{-2}$ lors de la croissance de NaCl à partir d'une solution contenant des impuretés. Pour déterminer le rapport des vitesses normales de croissance de deux faces opposées d'un cristal non centrosymétrique, les deux mécanismes doivent être examinés.

II. 1. RAPPORT DES VITESSES NORMALES DE CROISSANCE DE DEUX FACES OPPOSEES DE TYPE F D'UN CRISTAL NON CENTROSYMETRIQUE DANS LE DOMAINE DES FAIBLES SURSATURATIONS.

Les paragraphes II. 1. 1. à II. 1. 4. constituent un rappel de la théorie de Burton, Cabrera et Frank (1951).

II.1.1. Couche d'adsorption de Volmer.

Une face cristalline idéale en contact avec sa vapeur contient par centimètre carré, un certain nombre n_s de particules adsorbées essentiellement mobiles, formant ce qui est appelé la couche d'adsorption de Volmer. Selon Burton, Cabrera et Frank (1951)

$$n_s = \alpha n_{so} = \alpha n_o \exp(-W_s/kT) \qquad (II.1)$$

α est le degré de sursaturation encore appelé degré de dépassement de la vapeur. (Paragraphe I. 2. 1). n_{so} est la concentration des particules adsorbées

sur la surface, dans les conditions d'équilibre, c'est-à-dire lorsque la pression de la vapeur est celle de la saturation. n_o contient un terme d'entropie, mais peut être considéré dans les cas simples comme le nombre de sites d'adsorption, ou sites I de Kossel, par centimètre carré de la face considérée. W_s est l'énergie nécessaire pour déplacer une particule d'un site III en un site I de Kossel.

II.1.2. Diffusion des particules cristallines sur une face F.

Selon Burton, Cabrera et Frank, la croissance normale d'une face cristalline résultera des trois processus suivants :

1/ échange des particules entre la couche de Volmer et la vapeur.

2/ diffusion des particules de cette couche vers les gradins de la spirale de croissance, et échange de particules avec eux.

3/ dans certains cas, diffusion des particules adsorbées le long des gradins vers les crans, et échange de particules avec eux. Le mécanisme de croissance normale d'une face de type F dépendra donc des trois coefficients suivants :

D_s, coefficient de diffusion d'une particule dans la couche d'adsorption.

τ_s et x_s, temps moyen de séjour et parcours moyen d'une particule sur la face considérée.

Ces trois coefficients sont liés par la relation d'Einstein :

$$x_s^2 = 2 D_s \tau_s \simeq D_s \tau_s$$

Burton, Cabrera et Frank leur attribuent les valeurs suivantes :

$$D_s = a^2 \nu' \exp(-U_s/kT) \qquad \text{(II. 2)}$$

$$1/\tau_s = \nu \exp(-A_s/kT) \qquad \text{(II. 3)}$$

$$x_s = a \exp(A_s - U_s)/2kT \qquad \text{(II. 4)}$$

A_s est l'énergie nécessaire pour évaporer une particule adsorbée en un site I de Kossel, U_s est l'énergie d'activation de diffusion d'une particule sur la face, a est la distance de deux sites I de Kossel sur la face considérée, ν et ν' sont des facteurs de fréquence voisins.

Les particules cristallines ne peuvent diffuser sur la surface que si $A_s > U_s$. On peut supposer qu'il en est toujours ainsi, la valeur de U_s étant toujours très faible par rapport à celle de A_s. Bennema (1965) a déterminé que x_s était compris entre 10^2a et 10^5a.

II.1.3. Vitesse de progression d'un gradin sur une face cristalline.

Selon Burton, Cabrera et Frank (1949, 1951), un gradin possède à $T > 0°K$ un nombre important de crans, séparés par une distance moyenne

$$x_o = \frac{1}{2} a \exp \frac{w}{kT}$$

w étant l'énergie nécessaire à la formation d'un cran.

Pour une sursaturation relative $\gamma = \alpha - 1 > 0$, la disparition des particules cristallines adsorbées dans ces crans entraînera l'existence d'un gradient de concentration dans une direction normale au gradin. A une distance $y = \infty$ de celui-ci, les particules adsorbées n'auront aucune chance d'atteindre un cran avant de retourner dans la vapeur ; la sursaturation relative dans la couche de Volmer sera celle de la vapeur. A une distance $y = a$, la sursaturation relative sera nulle si l'échange de particules avec les crans est suffisamment rapide. Un courant de diffusion superficielle, dont le régime peut être considéré comme stationnaire aux faibles sursaturations, s'établira dans la direction du gradin. Celui-ci avancera sur la face, avec une vitesse V_∞ déterminée par Burton, Cabrera et Frank comme étant

$$V_\infty = \frac{2M}{N} n_{so} \gamma \frac{x_s}{\tau_s} = \frac{2n_{so}}{n_o} \gamma \frac{x_s}{\tau_s},$$

avec d'après les relations (II. 1) et (II. 3).

$$\frac{n_{so}}{\tau_s} = n_o \nu \exp\left(-\frac{A_s + W_s}{kT}\right) = n_o \nu \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)$$

M est l'aire de la maille de la face considérée, et N le nombre de particules dans cette maille. $\Phi = A_s + W_s$ est l'énergie d'évaporation par molécule du cristal, si les particules sont moléculaires.

Si $x_s < x_o$, toutes les particules cristallines situées près du gradin n'auront pas les mêmes chances d'atteindre les sites de croissance. Il en résultera une diminution de la vitesse V_∞, qui est exprimée en introduisant un facteur $c_o < 1$ dans la relation ci-dessus. D'autre part, si l'échange de particules entre les crans et la couche d'adsorption n'est pas suffisamment rapide pour maintenir une sursaturation relative nulle, près du gradin, un facteur de retard $\beta < 1$ devra également être introduit dans l'expression de V_∞.

$\beta = 1 - \frac{\gamma_g}{\gamma}$, γ_g étant la sursaturation relative près du gradin.

De façon générale, la vitesse normale de croissance d'un gradin sur une face est donnée par la relation

$$V_\infty = 2\beta c_o \gamma \frac{x_s}{\tau_s} \frac{n_{so}}{n_o} \quad \text{avec} \quad \beta c_o \leqslant 1 \qquad \text{(II. 5)}$$

II.1.4. Vitesse normale de croissance R_i d'une face i de type F.

Aux faibles sursaturations, la croissance normale d'une face i se fait à partir d'une spirale dont les gradins sont équidistants de y_o, selon le mécanisme de Burton, Cabrera et Frank. L'avancement de chaque gradin d'une longueur y_o, entraîne la progression normale de la face considérée par couches successives de hauteur d_i (figure II. 1).

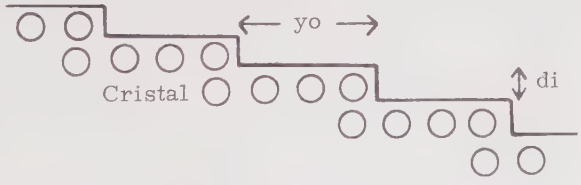


Figure II. 1 - Gradins d'une spirale de croissance.

La vitesse normale de croissance R_i est alors

$$R_i = V_\infty \cdot d_i / y_o$$

d_i est la hauteur des gradins de la spirale de croissance.

La meilleure approximation de y_o est celle donnée par Cabrera et Lévine (1956) : $y_o = 19\ r_c$ avec $r_c \simeq a^2\ \rho / \gamma kT$, r_c étant le rayon critique de la spirale, ρ l'énergie libre d'un gradin par unité de longueur, a la distance entre deux particules d'un gradin. La face possédant une série de gradins équidistants, la valeur de V_∞ est donnée par une relation qui diffère de la relation (II. 5) par la présence du facteur $\tanh\ y_o / 2x_s$

$$V_\infty = 2\beta c_o\ \gamma\ \frac{x_s}{\tau_s}\ \frac{n_{so}}{n_o}\ \tanh\ \frac{y_o}{2x_s}$$

On aura donc pour R_i

$$R_i = C \frac{\gamma^2}{\gamma_1} \tanh \frac{\gamma_1}{\gamma} \quad \text{avec} \quad C = \frac{\beta c_o\ \Omega n_{so}}{\tau_s} \qquad \gamma_1 = \frac{9,5\ a^2\ \rho}{x_s kT} \qquad \text{(II. 6)}$$

Ω est le volume d'une particule dans le cristal.

Variation de R_i avec la sursaturation.

a) Aux très faibles sursaturations $y_o \gg 2x_s$

$$\tanh \frac{y_o}{2x_s} = \tanh \frac{\gamma_1}{\gamma} \simeq 1$$

$$R_i = C \frac{\gamma^2}{\gamma_1} \qquad \text{(II. 7)}$$

la courbe $R_i(\gamma)$ est parabolique.

b) Aux fortes sursaturation $y_o \ll 2x_s$.

$$\tanh \frac{y_o}{2x_s} = \tanh \frac{\gamma_1}{\gamma} \simeq \frac{\gamma_1}{\gamma}$$

$$R_i = C\ \gamma \qquad \text{(II. 8)}$$

la courbe $R_i(\gamma)$ est linéaire.

Variation de R_i avec x_s / x_o.

a) Pour $x_s \gg x_o$, Burton, Cabrera et Frank ont montré que la vitesse d'avancement d'un gradin était indépendante de sa direction. La spirale de croissance n'est pas polygonisée et le facteur c_o est égal à 1.

b) Pour $x_s \ll x_o$, les gradins de plus faible énergie libre ont une vitesse de croissance plus faible que tout autre gradin. La spirale sera polygonisée et limitée par ces gradins. En admettant qu'il n'y ait pas de diffusion le long des gradins, le facteur $c_o < 1$ calculé par Burton, Cabrera et Frank a la valeur :

$$c_o = \frac{\pi x_s}{x_o} L_n \frac{2x_s}{1,78\ a} \qquad (II.9)$$

1,78 étant la constante d'Euler.

S'il y a diffusion le long des gradins, l'expression de c_o donnée par Burton, Cabrera et Frank est plus compliquée, mais dépend encore du rapport x_s/x_o.

Variation de R_1 avec β.

Selon Bennema (1965)

$$\beta' = \left(1 + 2c_o \frac{x_s \tau}{a\ \tau_s} \tanh \frac{\gamma_1}{\gamma}\right)^1 \qquad (II.10)$$

τ est le temps d'entrée des particules cristallines dans les crans, c'est-à-dire le temps nécessaire pour annuler la sursaturation relative près des gradins.

R_1 diminue si τ croît. Une augmentation de τ donc une diminution de β, peut se produire par exemple par fixation d'impuretés le long des gradins.

II.1.5. Influence de la polarisation des particules superficielles sur la valeur des coéfficients D_s, τ_s, x_s et n_{so}.

Nous avons vu que les particules situées dans la couche superficielle d'une face cristalline présentent une énergie de déformation dont il faut tenir compte, lorsque les charges effectives et les polarisabilités des atomes ne sont pas négligeables. L'adsorption d'une particule cristalline X venant de la vapeur en un site I de Kossel entraînera d'une part une variation $(\Delta P)_s$ de l'énergie de polarisation de la particule sous-jacente Y, et d'autre part une variation $\Delta P^* < 0$ de sa propre énergie de polarisation (figures II.2 et II.3). Nous justifierons au paragraphe III.2.2. l'égalité :

$$(\Delta P)_s + \Delta P^* = P_o \qquad (II.11)$$

P_o est l'énergie de polarisation d'une particule cristalline située au centre du cristal. Cette énergie a une valeur négative ou nulle.

Si, comme on le trouve en général, les particules cristallines situées en surface sont plus polarisées que celles situées à l'intérieur du cristal, la variation d'énergie $(\Delta P)_s$ sera positive : $(\Delta P)_s > 0$. Dans le cas contraire, elle sera négative : $(\Delta P)_s < 0$. Dans les deux cas l'énergie nécessaire pour évaporer la particule X adsorbée s'exprimera sous la forme :

$$A_s + \Delta A_s - [(\Delta P)_s + \Delta P^*] = A_s + \Delta A_s - P_o \simeq A_s - P_o$$

ΔA_s est la variation de l'énergie A_s, due à la présence des dipoles induits dans la couche superficielle, créés par le champ électrostatique du cristal. Ces dipoles induits sont suffisamment faibles pour que l'on puisse négliger ΔA_s (cf. paragraphe III.1.3).

Le temps de séjour τ_s d'une particule sur une face, et le nombre de particules n_{so} adsorbées sur cette face seront alors :

$$\frac{1}{\tau_s} = \nu \exp - \frac{A_s - P_o}{kT} \qquad (II.12)$$

$$n_{so} = n_o \exp\left(\frac{A_s - P_o - \Phi}{kT}\right) \qquad \text{(II. 13)}$$

Nous aurons donc $\frac{n_{so}}{\tau_s} = \nu n_o \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)$.

Le rapport n_{so}/τ_s est indépendant de l'état de polarisation de la surface.

Envisageons maintenant la diffusion d'une particule cristalline X d'un site I de Kossel en un site voisin. Elle nécessitera une énergie d'activation comportant un terme $\Delta P > 0$ tel que l'énergie totale d'activation de diffusion sera $U_s + \Delta P$.

Le coefficient de diffusion D_s, et le parcours moyen x_s d'une particule cristalline sur une face, dépendront de ΔP suivant les relations

$$D_s = a^2 \nu' \exp\left(-\frac{U_s + \Delta P}{kT}\right) \qquad \text{(II. 14)}$$

$$x_s = a \exp\left(\frac{A_s - P_o - U_s - \Delta P}{2kT}\right) \qquad \text{(II. 15)}$$

Si les particules situées en surface sont plus polarisées que celles de l'intérieur du cristal, le terme $\Delta P > 0$ correspondra à la dépolarisation de la particule Z, se trouvant au-dessous du site que va occuper la particule X (figure II. 2). Si au contraire les particules situées en surface sont moins polarisées que celles de l'intérieur du cristal, le terme $\Delta P > 0$ correspondra à la dépolarisation de la particule Y se trouvant au-dessous du site que va quitter la particule X (figure II. 3).

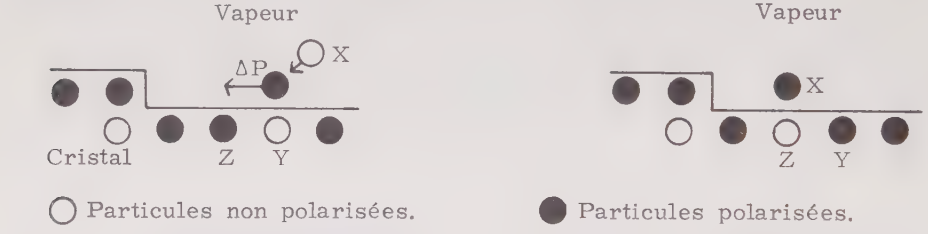


Figure II. 2 - Adsorption et diffusion d'une particule X sur la surface lorsque la polarisation est plus élevée en surface qu'à l'intérieur du cristal.

Figure II. 3 - Adsorption et diffusion d'une particule X sur la surface lorsque la polarisation est moins élevée en surface qu'à l'intérieur du cristal.

Dans tous les cas, le parcours moyen x_s s'exprimera par la relation (II. 15). Et si l'on considère les deux termes de polarisation qui interviennent, il sera d'autant plus court que 1) l'énergie de polarisation des particules superficielles sera plus élevée et 2) l'énergie de polarisation des particules internes sera plus faible.

II.1.6. Influence de la polarisation des particules superficielles sur le rapport $R_i/R_{\bar{i}}$ des vitesses normales de croissance de deux faces opposées i et $\bar{i}$, de type F, d'un cristal non centrosymetrique.

De manière générale, on affectera l'indice i à tous les coefficients relatifs à la face i et l'indice $\bar{i}$ à tous les coefficients relatifs à la face opposée $\bar{i}$.

La différence qui existe entre les états de polarisation des deux faces opposées i et $\bar{i}$, entrainera une différence entre les valeurs des parcours moyens x_{si} et $x_{s\bar{i}}$ d'une particule cristalline sur ces faces. Par application de la relation (II. 15), on obtiendra pour leur rapport l'expression :

$$\boxed{\frac{x_{si}}{x_{s\bar{i}}} = \exp\left(-\frac{\Delta P_i - \Delta P_{\bar{i}}}{2kT}\right)} \qquad \text{(II. 16)}$$

Le parcours moyen d'une particule cristalline sera généralement plus court sur la face la plus polarisée. Lorsque la polarisation intérieure est importante, il peut arriver que la valeur la plus élevée de ΔP corresponde à la face la moins polarisée. Ce cas très particulier rencontré avec l'iodure de guanidine sera traité dans le chapitre VI, mais ne sera pas considéré dans les conclusions qui seront déduites des expressions données dans la suite de ce chapitre.

La valeur du rapport $R_i/R_{\bar{i}}$ peut être déterminée à partir des expressions (II. 7) et (II. 8).

Très faibles sursaturations pour lesquelles $y_{oi} >> 2x_{si}$ et $y_{o\bar{i}} >> 2x_{s\bar{i}}$.

Les courbes $R_i(\gamma)$ et $R_{\bar{i}}(\gamma)$ sont paraboliques.

Par application de la relation (II. 7) on obtient

$$\frac{R_i}{R_{\bar{i}}} = \frac{C_i\ \gamma_{1\bar{i}}}{C_{\bar{i}}\ \gamma_{1i}} = \frac{\beta_i\ c_{oi}\ \rho_{\bar{i}}\ x_{si}}{\beta_{\bar{i}}\ c_{o\bar{i}}\ \rho_i\ x_{s\bar{i}}} \qquad \text{(II. 17)}$$

(n_{so}/τ_s est indépendant de l'état de polarisation de la surface)

Supposons x_{si} *et* $x_{s\bar{i}} >> x_o$.

La vitesse d'avancement d'un gradin sur les faces i et $\bar{i}$ est indépendante de son orientation. Les spirales ne sont pas polygonisées. Suivant une direction quelconque, on trouvera toujours un gradin sur la face i comme sur la face $\bar{i}$. Par conséquent $\rho_i = \rho_{\bar{i}}$. D'autre part, nous avons vu que dans ce cas $c_{oi} = c_{o\bar{i}} = 1$ (paragraphe II. 1. 4). L'expression (II. 17) devient

$$\boxed{\frac{R_i}{R_{\bar{i}}} = \frac{\beta_i}{\beta_{\bar{i}}}\ \frac{x_{si}}{x_{s\bar{i}}}} \qquad \text{(II. 18)}$$

En supposant que le temps d'entrée des particules cristallines dans les crans que comportent les gradins est court, c'est-à-dire que $\tau_i \ll \tau_{si}$ et $\tau_{\bar{i}} \ll \tau_{s\bar{i}}$, nous aurons $\beta_i = \beta_{\bar{i}} = 1$, et :

$$\boxed{\frac{R_i}{R_{\bar{i}}} = \frac{x_{si}}{x_{s\bar{i}}}} \qquad \text{(II. 19)}$$

Supposons x_{si} *et* $x_{s\bar{i}} \ll x_o$.

La valeur de a exp $((A_s - U_s)/2kT)$ est en général comprise entre 10^2a et 10^5a, et celle de x_o entre a et 20a (Burton, Cabrera et Frank, 1951) (Bennema, 1965). Patek (1962) trouve par exemple pour la blende

$$a \exp((A_s - U_s)/2kT) = 110a \quad \text{et} \quad x_o = 16a$$

Le parcours moyen x_{si} d'une particule sur une face cristalline i ne peut donc devenir inférieur à x_o que si $(P_o + \Delta P_i)/2kT > 1,6$, soit si $P_o + \Delta P_i > 1,9$ Kcal/mole à 25°C.

Sur les faces i et $\bar{i}$ les spirales de croissance seront limitées par les gradins de plus faible énergie libre, c'est-à-dire par les mêmes gradins que ceux qui limitent les germes bidimensionnels situés sur ces faces. On peut avoir $\rho_i \neq \rho_{\bar{i}}$ (paragraphe II. 2). D'autre part, nous avons vu que dans ce cas c_{oi} et $c_{o\bar{i}}$ sont inférieurs à 1. S'il n'y a pas diffusion des particules cristallines le long des gradins, le rapport $c_{oi}/c_{o\bar{i}}$ s'exprime à partir de la relation (II. 9) sous la forme :

$$\frac{c_{oi}}{c_{o\bar{i}}} = \frac{x_{si}}{x_{s\bar{i}}} \frac{L_n(1,13\ x_{si}/a)}{L_n(1,13\ x_{s\bar{i}}/a)} = \frac{x_{si}}{x_{s\bar{i}}} \left(1 + \frac{L_n(x_{si}/x_{s\bar{i}})}{L_n(1,13\ x_{s\bar{i}}/a)}\right)$$

$$= \frac{x_{si}}{x_{s\bar{i}}} \left(1 - \frac{\Delta P_i - \Delta P_{\bar{i}}}{2kT\ L_n(1,13\ x_{s\bar{i}}/a)}\right)$$

Etant donné que $x_{s\bar{i}} \gg a$, et que les valeurs que nous avons trouvées pour $\Delta P_i - \Delta P_{\bar{i}}$ ne dépassent pas 1 Kcal/mole, on peut considérer que l'on aura une bonne approximation en prenant

$$c_{oi}/c_{o\bar{i}} = x_{si}/x_{s\bar{i}}$$

S'il y a diffusion le long des gradins, l'expression de $c_{oi}/c_{o\bar{i}}$ est plus complexe, mais elle dépend toujours de $x_{si}/x_{s\bar{i}}$. L'approximation ci-dessus peut être conservée.

En supposant toujours $\tau_i \ll \tau_{si}$ et $\tau_{\bar{i}} \ll \tau_{s\bar{i}}$, l'application de la relation (II. 17) nous conduit à

$$\boxed{\frac{R_i}{R_{\bar{i}}} = \frac{\rho_{\bar{i}}}{\rho_i} \left(\frac{x_{si}}{x_{s\bar{i}}}\right)^2} \qquad \text{(II. 20)}$$

De façon générale, le terme $\rho_{\bar{i}}/\rho_i$ étant un facteur préexponentiel (cf. II. 16), la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ sera de l'ordre de celle de $(x_{si}/x_{s\bar{i}})^2$.

Théoriquement, le cas où x_o est compris entre x_{si} et $x_{s\bar{i}}$ serait à envisager. Par application de la relation (II. 17), on peut se rendre compte que la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ serait plus éloignée de 1 que celle donnée par l'expression (II. 20). Pratiquement cependant, la différence entre ΔP_i et $\Delta P_{\bar{i}}$ est trop faible pour que ce cas puisse être considéré. Nous n'avons en effet jamais trouvé pour cette différence une valeur supérieure à 1 Kcal/mole.

Sursaturations suffisamment élevées pour que l'on ait $y_{oi} \ll 2x_{si}$ et $y_{o\bar{i}} \ll 2x_{s\bar{i}}$.

Les courbes $R_i(\gamma)$ et $R_{\bar{i}}(\gamma)$ sont linéaires.

Par application de la relation (II. 8), on obtiendra

$$\frac{R_i}{R_{\bar{i}}} = \frac{C_i}{C_{\bar{i}}} = \frac{c_{oi}}{c_{o\bar{i}}} \qquad \text{(II. 21)}$$

Supposons x_{si} *et* $x_{s\bar{i}} \gg x_o$.

$$c_{oi} = c_{o\bar{i}} = 1$$

En supposant que $\tau_i \ll \tau_{si}$ et $\tau_{\bar{i}} \ll \tau_{s\bar{i}}$, donc que $\beta_i = \beta_{\bar{i}} = 1$, on aura

$$\boxed{\frac{R_i}{R_{\bar{i}}} = 1} \qquad \text{(II. 22)}$$

Supposons x_{si} *et* $x_{s\bar{i}} \ll x_o$.

Avec l'approximation indiquée précédemment pour $c_{oi}/c_{o\bar{i}}$, on obtiendra en supposant toujours $\tau_i \ll \tau_{si}$ et $\tau_{\bar{i}} \ll \tau_{s\bar{i}}$

$$\boxed{\frac{R_i}{R_{\bar{i}}} = \frac{x_{si}}{x_{s\bar{i}}}} \qquad \text{(II. 23)}$$

Enfin, si x_o est compris entre x_{si} et $x_{s\bar{i}}$, la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ sera plus éloignée de 1 que celle donnée par l'expression (II. 23).

Influence des facteurs β_i et $\beta_{\bar{i}}$ sur $R_i/R_{\bar{i}}$.

$$\frac{\beta_i}{\beta_{\bar{i}}} = \frac{1 + 2c_{o\bar{i}} \dfrac{x_{s\bar{i}}\,\tau_{\bar{i}}}{a\,\tau_{s\bar{i}}} \tanh \dfrac{\gamma_{1\bar{i}}}{\gamma}}{1 + 2c_{oi} \dfrac{x_{si}\,\tau_i}{a\,\tau_{si}} \tanh \dfrac{\gamma_{1i}}{\gamma}}$$

Si $\tau_i \ll \tau_{si}$ et $\tau_{\bar{i}} \ll \tau_{s\bar{i}}$, c'est-à-dire si β_i et $\beta_{\bar{i}}$ sont voisins de 1, le rapport $\beta_i/\beta_{\bar{i}}$ sera pratiquement indépendant de $x_{s\bar{i}}/x_{si}$ c'est ce que nous avons supposé précédemment.

Si τ_i et $\tau_{\bar{i}}$ ne sont pas négligeables par rapport à τ_{si} et $\tau_{s\bar{i}}$, la valeur du rapport de $\beta_i/\beta_{\bar{i}}$ dépendra de celle de $x_{s\bar{i}}/x_{si}$. Le rapport $R_i/R_{\bar{i}}$ aura une valeur plus proche de 1 que celle prévue par les expressions (II. 19), (II. 20) ou (II. 23).

Du point de vue physique, il est possible que suivant les composés, τ_i et $\tau_{\bar{i}}$ aient une valeur plus ou moins élevée par rapport à τ_{si} et $\tau_{s\bar{i}}$. Le développement relatif des faces opposées i et $\bar{i}$ sur les cristaux obtenus par croissance à partir de vapeur pourra donc correspondre à une valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ plus proche de 1 que celle que l'on obtiendrait en calculant les expressions (II. 19), (II. 20) ou (II. 23).

Conclusion.

Le rapport $R_i/R_{\bar{i}}$ dépend essentiellement de $x_{si}/x_{s\bar{i}}$ et par conséquent de $\exp(-(\Delta P_i - \Delta P_{\bar{i}})/2kT)$, ainsi que de la sursaturation relative γ.

Aux très faibles sursaturations, lorsque la loi de croissance $R(\gamma)$ est parabolique, la vitesse normale de croissance d'une face i d'un cristal non

centrosymétrique sera inférieure, égale ou supérieure à celle de son opposée $\bar{i}$, suivant qu'elle est plus, également ou moins polarisée que cette face.

Si la sursaturation relative passe du domaine dans lequel la loi de croissance $R(\gamma)$ est parabolique, à celui dans lequel elle est linéaire, la valeur du rapport $R_i/R_{\bar{i}}$ se rapprochera de 1 par valeurs inférieures ou supérieures suivant que la face i est plus ou moins polarisée que son opposée. Elle peut même devenir égale à 1 si x_{si} et $x_{s\bar{i}} \gg x_o$.

En conclusion, sur un cristal obtenu à partir de vapeur et en l'absence d'impuretés, de deux faces opposées i et $\bar{i}$, la plus développée devra être la plus polarisée. La dissymétrie de développement des faces i et $\bar{i}$ devra être plus importante aux très faibles sursaturations, lorsque la loi $R(\gamma)$ est parabolique qu'aux sursaturations plus élevées correspondant à une loi $R(\gamma)$ linéaire.

II.1.7. Influence du solvant sur la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$.

La croissance d'un cristal à partir d'une solution diffère de la croissance à partir de vapeur par les points suivants :

1/ le coefficient de diffusion des particules cristallines est plus faible dans une solution que dans la phase gazeuse.

2/ les particules cristallines présentent un certain degré de solvatation .

3/ les faces et les gradins sont totalement solvatés.

Bennema (1964, 1965) a montré que le modèle de diffusion superficielle utilisé pour interpréter la croissance à partir de vapeur restait valable, la sursaturation relative γ près de la surface étant sensiblement égale à celle de la solution. L'énergie d'activation nécessaire à la diffusion d'une particule cristalline sera augmentée d'une certaine valeur H, représentant l'énergie de désorption d'une molécule de solvant fixée en un site superficiel (figure II. 4).

Figure II. 4 - Diffusion d'une particule X sur une face solvatée.

$$H = H' + \Delta P_H$$

ΔP_H est l'énergie de polarisation de la particule sous-jacente Z (figure II. 4) libérée par la désorption de la molécule de solvant. Elle est négative et sera d'autant plus élevée que la face sera plus polarisée, c'est-à-dire que les particules terminant cette face seront plus polarisables. H' est l'énergie de désorption d'une molécule de solvant non compte tenu de l'influence de la polarisation.

Le parcours moyen x_s d'une particule cristalline sur la surface s'exprimera donc par la relation

$$x_s = a \exp\left(\frac{A_s - P_o - U_s - \Delta P - H}{2kT}\right) \qquad (II.24)$$

Il sera plus court que dans le cas de la vapeur et pourra même devenir inférieur à x_o.

Pour un cristal non centrosymétrique, les terminaisons différentes de deux faces opposées i et $\bar{i}$ permettent de prévoir des valeurs dissemblables pour les énergies H_i' et $H_{\bar{i}}'$ ΔP_{Hi} et $\Delta P_{H\bar{i}}$, et par conséquent pour les énergies de désorption H_i et $H_{\bar{i}}$ d'une molécule de solvant sur chacune d'elles.

Le rapport $x_{si}/x_{s\bar{i}}$ diffère de celui obtenu en phase vapeur par la présence du facteur $\exp(-(H_i - H_{\bar{i}})/2kT)$

$$\frac{x_{si}}{x_{s\bar{i}}} = \exp\left(-\frac{\Delta P_i - \Delta P_{\bar{i}}}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{H_i - H_{\bar{i}}}{2kT}\right) \qquad (II.25)$$

Supposons par exemple que la polarisation des particules situées dans la couche superficielle de la face i soit plus élevée que celle des particules situées dans la couche superficielle de la face opposée $\bar{i}$, c'est-à-dire que l'on ait $\Delta P_i > \Delta P_{\bar{i}}$ et $\Delta P_{Hi} < \Delta P_{H\bar{i}} < 0$.

- En phase vapeur, on avait $x_{si}/x_{s\bar{i}} < 1$, et par conséquent suivant les relations (II. 19), (II. 22) et (II. 23), $R_i/R_{\bar{i}} \leqslant 1$.

- En solution, ces rapports pourront devenir supérieurs à 1, mais uniquement si $H_i < H_{\bar{i}}$ et $\Delta P_i - \Delta P_{\bar{i}} < H_{\bar{i}} - H_i$. Ce cas peut se rencontrer par exemple lorsque les molécules de solvant ont une affinité importante pour les particules terminant la face la moins polarisée $\bar{i}$.

Si $\Delta P_i - \Delta P_{\bar{i}} > H_{\bar{i}} - H_i$, la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ restera inférieure à 1, que l'on ait $H_i > H_{\bar{i}}$ ou $H_i < H_{\bar{i}}$. Le premier cas $H_i > H_{\bar{i}}$ peut se rencontrer lorsque les molécules de solvant ont une affinité importante pour les particules terminant la face la plus polarisée i. Le second cas peut se produire lorsque la différence de solvatation des faces i et $\bar{i}$ provient uniquement du fait que l'énergie de polarisation ΔP_{Hi} libérée par la désorption d'une molécule de solvant sur la face i, est plus élevée que celle $\Delta P_{H\bar{i}}$ libérée par la désorption d'une molécule de solvant sur la face opposée $\bar{i}$.

D'autre part, si la sursaturation passe du domaine dans lequel la loi de croissance est parabolique à celui dans lequel elle est linéaire, la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ se rapprochera de 1 par valeurs supérieures ou inférieures, suivant que R_i était supérieure ou inférieure à $R_{\bar{i}}$. Le développement de la face la plus importante tendra à s'égaliser avec celui de son opposée.

Remarque. Dans ce paragraphe, on a considéré uniquement le cas où la polarisation des particules cristallines était plus élevée en surface qu'à l'intérieur. Dans le cas contraire, par un raisonnement semblable, on aboutirait également aux expressions (II. 24) et (II. 25). ΔP_H serait alors une énergie positive et ΔP serait l'énergie de dépolarisation de la particule sous-jacente Y (figure II. 4).

II. 2. RAPPORT DES VITESSES NORMALES DE CROISSANCE $R_i/R_{\bar{i}}$ DE DEUX FACES OPPOSEES i et $\bar{i}$ DE TYPE F D'UN CRISTAL NON CENTROSYMETRIQUE A FORTE SURSATURATION, LORSQUE LA CROISSANCE SE FAIT PAR GERMINATION BIDIMENSIONNELLE.

II.2.1. Influence de la polarisation des couches superficielles sur la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$.

Pour une face idéale i, ne présentant aucune dislocation, la vitesse normale de croissance s'exprimera par la relation

$$R_i = K_i \exp\left(-\frac{A_i}{kT}\right) \quad \text{avec} \quad A_i = \frac{\left(\sum_i \rho_{s\,i} l_s\right)^2}{4kTL_n\alpha} \qquad \text{(Relation I. 8)}$$

On aura donc

$$\frac{R_i}{R_{\bar{i}}} = \frac{K_i}{K_{\bar{i}}} \exp\left(-\frac{A_i - A_{\bar{i}}}{kT}\right)$$

Les coefficients K_i et $K_{\bar{i}}$ dépendent de la diffusion des particules cristallines sur les faces i et $\bar{i}$, c'est-à-dire des vitesses d'avancement des lisières qui limitent les germes bidimensionnels sur ces faces. On aura donc

$$\frac{K_i}{K_{\bar{i}}} \simeq \frac{x_{si}}{x_{s\bar{i}}} = \exp\left(-\frac{\Delta P_i - \Delta P_{\bar{i}}}{2kT}\right)$$

$$\frac{R_i}{R_{\bar{i}}} \simeq \frac{x_{si}}{x_{s\bar{i}}} \exp\left(-\frac{A_i - A_{\bar{i}}}{kT}\right) \qquad \text{(II. 26)}$$

Le rapport $x_{si}/x_{s\bar{i}}$ sera supérieur ou inférieur à 1 selon que la face i sera moins ou plus polarisée que son opposée $\bar{i}$, c'est-à-dire que ΔP_i sera inférieur ou supérieur à $\Delta P_{\bar{i}}$. L'influence de la déformation superficielle des faces cristallines modifie la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ dans le même sens que si la croissance s'effectuait suivant le mécanisme de Burton, Cabrera et Frank. L'influence de la déformation des particules situées en surface des lisières peut également modifier de façon importante la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$. Cette modification ne se fait pas toujours dans le même sens que celle produite par la déformation des faces cristallines.

Trois cas sont à considérer

1/ Sur les deux faces opposées, les lisières qui limitent les germes bidimensionnels ont la même structure superficielle. Nous aurons $A_i = A_{\bar{i}}$, et par conséquent

$$\frac{R_i}{R_{\bar{i}}} \simeq \frac{x_{si}}{x_{s\bar{i}}} \qquad \text{(II. 27)}$$

La vitesse normale de croissance la plus lente correspondra à la face la plus polarisée. Nous avons rencontré ce cas avec l'iodure de guanidine $C(NH_2)_3I$, comme nous le verrons plus loin.

2/ Les lisières qui limitent les germes bidimensionnels situés sur la face la plus polarisée se terminent pas les particules les moins polarisables,

et inversement, les lisières qui limitent les germes bidimensionnels situés sur la face la moins polarisée se terminent par les particules les plus polarisables.

La polarisation des lisières abaisse leur énergie libre spécifique, ${}_i\rho_s$, de la même manière que la polarisation des faces cristallines diminue leur énergie libre spécifique σ_i. On aura donc

$$\sum_i \rho_s \, {}_i l_s > \sum_{\bar{i}} \rho_s \, {}_{\bar{i}} l_s \quad \text{et par conséquent} \quad A_i > A_{\bar{i}} \quad \text{si} \quad \Delta P_i > \Delta P_{\bar{i}}$$
$$\sum_i \rho_s \, {}_i l_s < \sum_{\bar{i}} \rho_s \, {}_{\bar{i}} l_s \quad \text{et par conséquent} \quad A_i < A_{\bar{i}} \quad \text{si} \quad \Delta P_i < \Delta P_{\bar{i}}$$

Ces inégalités entraînent les suivantes :

$$\exp\left(-\frac{A_i - A_{\bar{i}}}{kT}\right) < 1 \quad \text{si} \quad x_{si}/x_{s\bar{i}} < 1$$

$$\exp\left(-\frac{A_i - A_{\bar{i}}}{kT}\right) > 1 \quad \text{si} \quad x_{si}/x_{s\bar{i}} > 1$$

La valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ sera plus éloignée de 1 que celle de $x_{si}/x_{s\bar{i}}$ soit

$$\left|\frac{R_i}{R_{\bar{i}}} - 1\right| > \left|\frac{x_{si}}{x_{s\bar{i}}} - 1\right| \qquad \text{(II. 28)}$$

La vitesse de croissance la plus lente correspondra à la face la plus polarisée.

Ce cas est celui de la blende, et de la plupart des exemples donnés dans ce travail.

3/ Les lisières qui limitent les germes bidimensionnels situés sur la face la plus polarisée se terminent par les particules les plus polarisables, et inversement, les lisières qui limitent les germes bidimensionnels situés sur la face la moins polarisée se terminent par les particules les moins polarisables. On aura

$$\sum_i \rho_s \, {}_i l_s < \sum_{\bar{i}} \rho_s \, {}_{\bar{i}} l_s, \quad \text{et par conséquent} \quad A_i < A_{\bar{i}} \quad \text{si} \quad \Delta P_i > \Delta P_{\bar{i}}$$
$$\sum_i \rho_s \, {}_i l_s > \sum_{\bar{i}} \rho_s \, {}_{\bar{i}} l_s, \quad \text{et par conséquent} \quad A_i > A_{\bar{i}} \quad \text{si} \quad \Delta P_i < \Delta P_{\bar{i}}$$

Soit :

$$\exp\left(-\frac{A_i - A_{\bar{i}}}{kT}\right) > 1 \quad \text{si} \quad x_{si}/x_{s\bar{i}} < 1$$

$$\exp\left(-\frac{A_i - A_{\bar{i}}}{kT}\right) < 1 \quad \text{si} \quad x_{si}/x_{s\bar{i}} > 1$$

L'influence de la déformation superficielle des lisières sur la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ sera opposée à celle de la déformation superficielle des faces cristallines. C'est le cas des faces $\{1\ \bar{1}\ 0\ 1\}$ et $\{1\ \bar{1}\ 0\ \bar{1}\}$ de la wurtzite.

II.2.2. Influence du solvant sur la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$.

Kern (1953), puis Bienfait, Boistelle et Kern (1963, 1964) sur NaCl, ont montré que la morphologie d'un cristal que l'on fait croître dans une solution se modifie à partir d'une sursaturation critique qui dépend du solvant

utilisé, de la nature et du taux d'impuretés que contient le milieu. Dans le cas de NaCl, l'action du solvant se manifeste par l'apparition et le développement de faces de type K ou S, au détriment des faces de type F. Pour les composés non centrosymétriques, il arrive que la modification de la morphologie cristalline se réduise à une simple inversion du faciès, c'est-à-dire que pour chaque couple de faces opposées i et $\bar{i}$, le rapport $R_i/R_{\bar{i}}$ ou $R_{\bar{i}}/R_i$ passe, par augmentation de la sursaturation, d'une valeur inférieure ou égale à 1, à une valeur supérieure à 1.

Une telle inversion n'est pas explicable par le seul mécanisme de diffusion superficielle. Nous avons vu en effet au paragraphe II. 1. 7, que si l'augmentation de la sursaturation conduit du domaine dans lequel la loi de croissance $R(\gamma)$ est parabolique à celui dans lequel elle est linéaire, la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ se rapprochera de 1, mais ne s'inversera pas. En admettant qu'à partir d'une sursaturation suffisemment élevée, la croissance se fasse par germination bidimensionnelle, le passage de la loi de croissance linéaire à la loi de Volmer peut inverser le rapport $R_i/R_{\bar{i}}$, à condition que l'on ait :

$$\exp\left(-\frac{A_i - A_{\bar{i}}}{kT}\right) > 1 \quad \text{si} \quad x_{si}/x_{s\bar{i}} < 1$$

$$\exp\left(-\frac{A_i - A_{\bar{i}}}{kT}\right) < 1 \quad \text{si} \quad x_{si}/x_{s\bar{i}} > 1 \qquad \text{(II. 29)}$$

Cette condition est remplie dans deux cas :

1/ Lorsque les lisières qui limitent les germes bidimensionnels situés sur la face la plus polarisée se terminent par les particules les plus polarisables, tandis que celles qui limitent les germes bidimensionnels situés sur la face la moins polarisée se terminent par les particules les moins polarisables.

Dans ce cas, que l'influence du solvant soit ou non dissymétrique, le rapport $R_i/R_{\bar{i}}$ peut être inversé, par augmentation de la sursaturation.

2/ Lorsque les lisières qui limitent les germes bidimensionnels situés sur la face la plus polarisée se terminent par les particules les moins polarisables, tandis que celles qui limitent les germes bidimensionnels situés sur la face la moins polarisée se terminent par les particules les plus polarisables.

Dans ce cas, deux conditions doivent être satisfaites pour que les inégalités (II. 29) soient vérifiées : 1) les énergies d'adsorption devront être plus élevées sur la face et les lisières les moins polarisées 2) la différence entre les énergies de désorption $H_{\bar{i}}$ et H_i devra être plus faible que celle entre les énergies ΔP_i et $\Delta P_{\bar{i}}$.

Supposons par exemple, comme nous l'avons fait au paragraphe II. 1. 7, que la face i soit plus polarisée que son opposée, donc que $\Delta P_i > \Delta P_{\bar{i}}$. Les deux conditions indiquées s'expriment par les inégalités

$$H_i < H_{\bar{i}} \quad \text{et} \quad \Delta P_i - \Delta P_{\bar{i}} > H_{\bar{i}} - H_i$$

Les lisières qui limitent les germes bidimensionnels situés sur la face i seront plus fortement solvatées, et par conséquent leur énergie libre spécifique sera probablement plus faible que celle des lisières qui limitent les germes bidimensionnels situés sur la face opposée $\bar{i}$. On aura alors

$$A_i < A_{\bar{i}}, \quad \text{et par conséquent} \quad \exp\left(-\frac{A_i - A_{\bar{i}}}{kT}\right) > 1$$

Du fait que $\Delta P_i - \Delta P_{\bar{i}} > H_{\bar{i}} - H_i$, on aura (paragraphe II.1.7.), $x_{si}/x_{s\bar{i}} < 1$. Les inégalités (II.29) sont donc bien vérifiées.

Un exemple de ce dernier cas a été rencontré avec l'iodure de tétraéthylammonium $N(C_2H_5)_4I$ et le bromure de tétrapropylammonium $N(C_3H_7)_4Br$.

En conclusion, nous avons besoin de faire appel au mécanisme de croissance par germination bidimensionnelle pour expliquer l'inversion, à sursaturation élevée, du développement relatif des faces opposées appartenant à deux formes complémentaires d'un cristal non centrosymétrique. Du point de vue signification physique, on peut supposer qu'un tel mécanisme peut se produire lorsque les cristaux sont suffisamment petits pour être exempts de dislocations. Nous pensons qu'il peut donc être envisagé lorsqu'il s'agit de cristaux obtenus par précipitation à partir de solutions fortement sursaturées, comme dans le cas de $N(C_2H_5)_4I$ et $N(C_3H_7)_4Br$ (chapitres IV et V).

II.3. INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA CROISSANCE DE DEUX FACES OPPOSEES DE TYPE S.

Certaines faces de types S et K apparaissent parfois à partir d'une certaine sursaturation, sur les cristaux obtenus par croissance dans une solution. Cette apparition implique pour ces faces une croissance couche par couche, et par conséquent un changement de leur mécanisme de croissance qui ne peut être attribué qu'à l'influence du solvant. Ce changement peut se produire, selon Hartman et Kern (1964), s'il y a des liaisons d'adsorption entre les molécules du solvant et des faces considérées, et des liaisons latérales dans la couche d'adsorption.

Pour un cristal non centrosymétrique, les liaisons d'adsorption entre les molécules du solvant et d'une face i de type S peuvent être beaucoup plus intenses que celles qui existent entre les molécules du solvant et de la face opposée $\bar{i}$, si ces deux faces ne sont pas équivalentes. A partir d'une certaine sursaturation, le solvant peut ainsi changer le mécanisme de croissance de la face i, sans modifier celui de la face $\bar{i}$. Dans ce cas, la face i et ses équivalentes apparaîtront sur le cristal considéré, tandis que leurs opposées resteront absentes. Nous avons rencontré un exemple de cette influence du solvant sur la croissance de deux faces opposées de type S, avec l'iodure de guanidine $C(NH_2)_3I$.

CHAPITRE III

MÉTHODE DE CALCUL DES ÉNERGIES DE POLARISATION

III. 1. METHODE DE CALCUL DU CHAMP ELECTROSTATIQUE EN UN POINT SITUE A LA SURFACE OU A L'INTERIEUR D'UN CRISTAL

L'énergie de polarisation électronique d'un atome est reliée au champ électrostatique résultant $\overrightarrow{\mathcal{E}_r}$ auquel est soumis l'atome considéré par l'expression

$$P = -\frac{1}{2}\alpha\,\mathcal{E}_r^2$$

Le calcul de l'énergie d'activation de dépolarisation ΔP, nécessaire à la diffusion d'une particule cristalline sur une face, n'est possible que si l'on connaît la valeur de $\mathcal{E}_r$ en chaque site atomique de la structure considérée. Nous avons obtenu cette valeur (1964), en déterminant les trois composantes de ce champ suivant trois axes rectangulaires, par dérivation des expressions données par Hartman (1956, 1959) pour le potentiel. Avant de décrire la méthode que nous avons utilisée pour calculer le champ, nous allons rappeler dans le paragraphe III. 1. 1. celle suivie par cet auteur pour le calcul du potentiel électrostatique en un point quelconque d'un cristal.

III.1.1. Calcul du potentiel electrostatique en un point situé à la surface ou à l'intérieur d'un cristal selon Madelung et Hartman.

Pour mener à bien ce calcul, on doit exprimer le potentiel par une série de convergence rapide. La méthode utilisée par Hartman est celle de Madelung (1918), aménagée par l'usage des (P. B. C.). La condition précédente est ainsi remplie. Une autre méthode, développée par Ewald (1921) a souvent été adoptée pour déterminer le potentiel en un site atomique situé à l'intérieur d'un cristal. Elle s'avère moins intéressante pour calculer le potentiel en un site atomique situé à la surface d'un cristal. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser la méthode de Madelung sous la forme où Hartman l'a exprimée.

Potentiel V créé en un point I de l'espace par une rangée de 2L charges ponctuelles E réparties suivant la période p.

Soit $\overrightarrow{Ox}$ la direction de cette rangée, 0 l'origine choisie sur la charge située au centre de la rangée, 2L le nombre infiniment grand de ses charges, r la distance du point I à la rangée, et x l'abscisse de la projection de I sur cette rangée (voir figure III. 1). Le potentiel électrostatique créé par cette rangée en un point I quelconque, n'est fonction que de r et de x.

$$V = f(r\ ,\ x)$$

Les expressions de V données par Madelung sont :

$$V = \frac{4E}{p} \sum_{l=1}^{\infty} K_o\left(\frac{2\pi l r}{p}\right) \cos\left(\frac{2\pi l x}{p}\right) + \frac{2E}{p} L_n \frac{2p}{r} + \frac{2E}{p} L_n \ L \qquad \text{(III. 1)}$$

pour $r \neq 0$ et x quelconque.

$$V = -\frac{E}{p}\left[\Psi\left(\frac{x}{p} + 1\right) + \Psi\left(2 - \frac{x}{p}\right) - \frac{p}{x} - \frac{p}{p-x}\right] + \frac{2E}{p} L_n \ L \qquad \text{(III. 2)}$$

pour $r = 0$ et x quelconque.

$$V = \frac{2E}{p}\gamma + \frac{2E}{p} L_n \ L \quad \text{pour} \quad r = x = 0 \qquad \text{(III. 3)}$$

$k_o\left(\frac{2\pi l r}{p}\right)$ est la fonction de Kelvin d'ordre zéro dont la variable est

$$\frac{2\pi l r}{p} \ ; \qquad \Psi\left(\frac{x}{p} + 1\right) \text{ et } \Psi\left(2 - \frac{x}{p}\right)$$

sont les fonctions dérivées logarithmiques des fonctions factorielles

$$\Gamma\left(\frac{x}{p} + 1\right) \qquad \text{et} \quad \Gamma\left(2 - \frac{x}{p}\right) \qquad \gamma = -\Psi(1) = 0,577216...$$

Les fonctions K_o et Ψ sont tabulées dans les tables de Jahnke-Emde-Lösch (1960). Les termes de la série convergente $\sum_{l=1}^{\infty}$ correspondant à $r > 2p$ peuvent être négligés.

Potentiel V créé en un point I de l'espace par une rangée de 2L charges positives E réparties suivant la période p, et une rangée de 2L charges négatives-E réparties suivant la même période p.

Soient r^+ et x^+, r^- et x^- les coordonnées respectives du point I par rapport à la rangée de charges positives et à celle de charges négatives (figure III. 2).

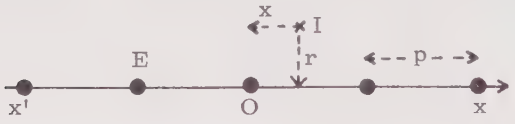


Figure III. 1 - Rangée de 2L charges ponctuelles E réparties suivant la période P.

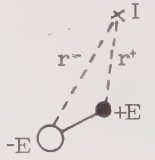


Figure III. 2 - Projection de 2 rangées suivant leur direction $\vec{Ox}$.

Pour $r^+ \neq 0$, $r^- \neq 0$, x^+ et x^- quelconques,

$$V = \frac{4E}{p} A + \frac{2E}{p} B$$

$$A = \sum_{l=1}^{\infty} K_o(R^+)\cos(X^+) - \sum_{l=1}^{\infty} K_o(R^-)\cos(X^-) \; ; \; B = L_n \; \frac{r^-}{r^+}$$

avec

$$R^+ = \frac{2\pi l}{p} \; r^+ \; ; \; R^- = \frac{2\pi l}{p} \; r^- \; ; \; X^+ = \frac{2\pi l}{p} \; x^+ \; ; \; X^- = \frac{2\pi l}{p} \; x^-$$

Le potentiel a une valeur finie, les constantes infinies $\frac{2E}{p} L_n L$ et $-\frac{2E}{p} L_n L$ de chacune des rangées s'annulant.

Si les coordonnées r^+ et x^+ sont nulles, ou si $r^+ = 0$, le potentiel s'obtiendra à partir des expressions (III. 1) et (III. 3) ou (III. 1) et (III. 2). Sa valeur sera également finie.

Potentiel V_m créé en un point I de l'espace par une couche stoechiométrique m de charges ponctuelles +E et -E réparties suivant la même période p sur des rangées de même direction $\vec{Ox}$.

Soit $O\vec{y}$ l'axe parallèle à la couche et normal à $\vec{Ox}$, $\vec{Oz}$ l'axe normal à la couche, et q la translation qui permet de déduire les unes des autres les rangées constituées par les charges de même signe (figure III. 3). (Cette translation n'est pas nécessairement applicable aux charges). Pour exprimer le potentiel V_m sous la forme d'une série rapidement convergente, il faut associer chaque rangée de charges +E à celle de charges -E la plus proche, afin de former une chaîne de liaisons périodiques de direction $\vec{Ox}$. L'origine O du système d'axes trirectangulaires est prise à égale distance des rangées de la chaîne située au centre de la couche.

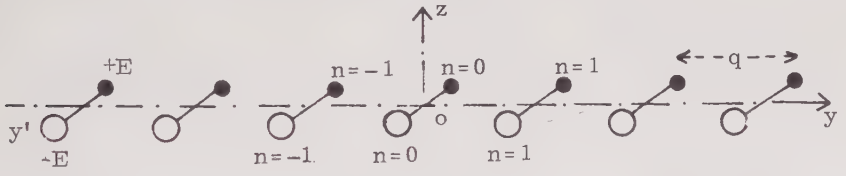


Figure III. 3 - Projection d'une couche de chaînes de liaisons périodiques suivant leur direction $\vec{Ox}$. "q" est la période de répétition des rangées.

On affecte les indices +n et -n aux chaînes qui se déduisent respectivement de la chaîne origine par les translations +nq de direction $O\vec{y}$ et -nq de direction opposée.

Le potentiel V_m créé par la couche m au point I s'exprime par la relation suivante, déterminée par Hartman (1956)

$$V_m = \sum_{n=-N}^{+N} V_{nm} = \frac{4E}{p} \sum_{n=-N}^{+N} A_{nm} + \frac{2E}{p} \left[B_{om} + \sum_{n=1}^{N} (B_{nm} + B_{-nm}) \right] \qquad \text{(III. 5)}$$

avec

$$A_{nm} = \sum_{l=1}^{\infty} K_o(R^+_{nm})\cos(X^+_{nm}) - \sum_{l=1}^{\infty} K_o(R^-_{nm})\cos(X^-_{nm}) \qquad \text{(III. 6)}$$

$$B_{om} = L_n \; \frac{r^-_{om}}{r^+_{om}} \qquad \text{(III. 7)}$$

$$B_{nm} + B_{-nm} = L_n \frac{(r_{nm}^-)(r_{-nm}^-)}{(r_{nm}^+)(r_{-nm}^+)} \qquad \text{(III. 8)}$$

2N est le nombre infiniment grand des chaînes de la couche m.

$$R_{nm}^+ = \frac{2\pi l}{p} r_{nm}^+ \; ; \; R_{nm}^- = \frac{2\pi l}{p} r_{nm}^- \; ; \; X_{nm}^+ = \frac{2\pi l}{p} x_{nm}^+ \; ; \; X_{nm}^- = \frac{2\pi l}{p} x_{nm}^-$$

x_{nm}^+ et x_{nm}^-, r_{nm}^+ et r_{nm}^- sont les coordonnées respectives de I par rapport aux rangées de charges positives et négatives, de la chaîne d'ordre n de la couche m.

Potentiel V crée en un point I de l'espace par un ensemble de couches m stoechiométriques, parallèles et identiques.

Si le point I est situé à l'intérieur de cet ensemble,

$$V = \sum_{m=-M}^{+M} V_m = V_0 + \sum_{m=1}^{M} V_m + V_{-m} \qquad \text{(III. 9)}$$

Le nombre de couches 2M est supposé infiniment grand. On affecte l'indice m = 0 à la couche la plus proche de I, l'indice m à la $m^{ième}$ couche située au-dessus de I, et l'indice -m à la $m^{ième}$ couche située au-dessous de I.

La série $\sum_{m=1}^{M} V_m + V_{-m}$ est convergente. Le potentiel V a une valeur finie.

Si le point I est situé à la surface de cet ensemble

$$V = \sum_{m=0}^{M} V_m \qquad \text{(III. 10)}$$

Hartman (1956) a montré que *cette série n'est convergente que lorsque les couches m ne présentent pas de moment dipolaire normal à leur surface.*

Potentiel V en un site atomique d'un cristal.

Dans une structure cristalline, les chaînes de liaisons périodiques, ou (P. B. C.), sont assemblées de façon à former parallèlement aux faces de type F des tranches qui, selon Hartman (1963), doivent être identiques, stoechiométriques et sans moment dipolaire normal. On peut donc appliquer la méthode précédente au calcul du potentiel en un site atomique placé à l'intérieur du cristal, ou à la surface d'une face du type F, en utilisant les tranches de (P. B. C.), et les rangées atomiques constituant ces (P. B. C.).

Selon Hartman, toute face de type S est parallèle à un (P. B. C.) ne présentant pas de moment dipolaire normal à sa direction. Pour calculer le potentiel électrostatique en surface d'une face S, il suffira donc de grouper les (P. B. C.) de même direction en tranches parallèles à cette face. A l'intérieur de ces tranches, ces (P. B. C.) ne seront pas tous reliés entre eux par des liaisons intenses. Il s'ensuivra que l'énergie électrostatique d'un atome dans chacune de ces tranches sera plus faible que dans une tranche parallèle à une face F. La convergence de la série (III. 10) sera moins rapide.

Une face de type K n'est parallèle à aucun (P. B. C.). Le calcul du potentiel électrostatique en un site atomique superficiel d'une telle face peut cependant être effectué par la même méthode. Il suffit de grouper en chaînes

chaque rangée atomique de charges positives avec la rangée de charges négatives la plus proche, puis ces chaînes en tranches parallèles à la face considérée. Pour obtenir une convergence rapide des séries (III. 5) et (III. 10) il faut choisir les rangées qui possèdent la période de répartition p la plus faible. L'énergie d'un atome dans ces chaînes sera évidemment moins élevée que dans les (P. B. C.) de la structure.

III.1.2. Calcul du champ électrostatique en un point situé à la surface ou à l'intérieur d'un cristal.

Champ électrostatique $\vec{\mathcal{E}}_m$ créé en un point I de l'espace par une couche stoechiométrique, m, de charges ponctuelles, +E et -E, réparties suivant la même période p sur les rangées de même direction $\vec{Ox}$.

Le potentiel V_m s'exprimant sous la forme de la série convergente $V_m = \sum_{n=-N}^{+N} V_{nm}$, les trois composantes du champ $\vec{\mathcal{E}}_m$ s'obtiendront sous la forme des séries convergentes

$$-\frac{\delta V_m}{\delta(x \text{ ou } y \text{ ou } z)} = \sum_{n=-N}^{+N} -\frac{\delta V_{nm}}{\delta(x \text{ ou } y \text{ ou } z)} \qquad \text{(III. 11)}$$

Les axes $\vec{Ox}$, $\vec{Oy}$ et $\vec{Oz}$ sont ceux qui ont été définis au paragraphe III. 1. 1.

Par dérivation de la relation (III. 5) par rapport aux variables x, y, ou z, on aboutit aux valeurs

$$-\frac{\delta V_m}{\delta x} = \frac{8\pi E}{p^2} \sum_{n=-N}^{+N} \left[\sum_{l=1}^{\infty} l K_o(R_{nm}^+)\sin(X_{nm}^+) - \sum_{l=1}^{\infty} l K_o(R_{nm}^-)\sin(X_{nm}^-) \right] \qquad \text{(III. 12)}$$

$$-\frac{\delta V_m}{\delta(y \text{ ou } z)} = \frac{4E}{p} \sum_{n=-N}^{+N} -\frac{\delta A_{nm}}{\delta(y \text{ ou } z)} - \frac{2E}{p}\left[\frac{\delta B_{om}}{\delta(y \text{ ou } z)} + \sum_{n=1}^{N} \frac{\delta(B_{nm} + B_{-nm})}{\delta(y \text{ ou } z)} \right] \qquad \text{(III. 13)}$$

avec

$$-\frac{\delta A_{nm}}{\delta y} = \frac{2\pi}{p} \sum_{n=-N}^{+N} \left\{ \frac{y_{om}^+ - nq}{r_{nm}^+} \sum_{l=1}^{\infty} l K_1(R_{nm}^+)\cos(X_{nm}^+) - \frac{y_{om}^- - nq}{r_{nm}^-} \sum_{l=1}^{\infty} l K_1(R_{nm}^-)\cos(X_{nm}^-) \right\} \qquad \text{(III. 14)}$$

$$-\frac{\delta A_{nm}}{\delta z} = \frac{2\pi}{p} \sum_{n=-N}^{+N} \left\{ \frac{z_m^+}{r_{nm}^+} \sum_{l=1}^{\infty} l K_1(R_{nm}^+)\cos(X_{nm}^+) - \frac{z_m^-}{r_{nm}^-} \sum_{l=1}^{\infty} l K_1(R_{nm}^-)\cos(X_{nm}^-) \right\} \qquad \text{(III. 15)}$$

$$\frac{\delta B_{om}}{\delta y} + \sum_{n=1}^{N} \frac{\delta(B_{nm} + B_{-nm})}{\delta y} = -\sum_{n=-N}^{+N} \left\{ \frac{y_{om}^+ - nq}{(r_{nm}^+)^2} - \frac{y_{om}^- - nq}{(r_{nm}^-)^2} \right\} \qquad \text{(III. 16)}$$

$$\frac{\delta B_{om}}{\delta z} + \sum_{n=1}^{N} \frac{\delta(B_{nm} + B_{-nm})}{\delta z} = -\sum_{n=-N}^{+N} \left\{ \frac{z_m^+}{(r_{nm}^+)^2} - \frac{z_m^-}{(r_{nm}^-)^2} \right\} \qquad \text{(III. 17)}$$

$K_1(R)$ est la fonction dérivée de $K_o(R)$

y_{om}^+ et y_{om}^- sont les coordonnées de I par rapport aux rangées de charges positives et négatives de la chaîne zéro de la couche m.

z_m^+ et z_m^- sont les distances de I aux plans de charges positives et de charges négatives de la couche m.

Les fonctions $K_0(R)$ et $K_1(R)$ sont tabulées dans les tables de Jahnhe-Emde-Lösch (1960). Le calcul de la composante du champ suivant $\overrightarrow{Ox}$, ainsi que celui des expressions (III. 14) et (III. 15) n'offre donc pas de difficultés. Il est semblable à celui du terme A_{nm} pour le potentiel. La convergence est en général rapide. D'autre part, si x_{nm}^+ et x_{nm}^- sont égaux à p ou p 2. $-\delta V_m/\delta x = 0$.

Les sommes des séries (III. 16) et (III. 17) se ramènent aux sommes des séries du type

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{an^2 + bn + c} \quad \text{et} \quad \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{n}{an^2 + bn + c}$$

pour $b^2 - 4ac < 0$.

Elles ont pour valeur

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{an^2 + bn + c} = \frac{2\pi}{\sqrt{4ac - b^2}} \left\{ \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{\pi}{a}\sqrt{4ac - b^2}\right)}{\operatorname{ch}\left(\frac{\pi}{4}\sqrt{4ac - b^2}\right) - \cos\frac{\pi b}{a}} \right\}$$

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{n}{an^2 + bn + c} = \frac{\pi}{a} \left\{ \frac{\sin \pi b}{\operatorname{ch}\left(\frac{\pi}{a}\sqrt{4ac - b^2}\right) - \cos\frac{\pi b}{a}} \right\} - \frac{b}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{an^2 + bn + c}$$

La résolution des séries (III. 16) et (III. 17) permet de réduire considérablement la longueur du calcul du champ électrostatique $\vec{\delta}_m$, par rapport à celui du potentiel V_m.

Champ électrostatique $\vec{\delta}$ crée en un point I de l'espace par un ensemble de couches m stoechiométriques, parallèles et identiques.

Si le point I est situé à l'intérieur de cet ensemble, la dérivation de la relation (III. 9) nous conduit aux expressions

$$\frac{-\delta V}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)} = \frac{-\delta V_0}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)} + \sum_{m=1}^{M} \frac{\delta(V_m + V_{-m})}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)} \qquad \text{(III. 18)}$$

Si ces couches sont sans moment dipolaire normal, les séries $\sum_{m=1}^{M} V_m$ et $\sum_{m=1}^{M} V_{-m}$ sont convergentes. On aura :

$$-\frac{\delta V}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)} = \sum_{m=-M}^{+M} -\frac{\delta V_m}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)} \qquad \text{(III. 19)}$$

Si le point I est situé à la surface de cet ensemble, par dérivation de la relation (III. 10), on aura

$$-\frac{\delta V}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)} = \sum_{m=0}^{M} -\frac{\delta V_m}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)} \qquad \text{(III. 20)}$$

à condition que les couches m ne présentent pas de moment dipolaire normal c'est-à-dire que la série (III. 10) soit convergente.

Champ électrostatique en un site atomique superficiel d'une face cristalline.

La conduite du calcul de ce champ est analogue à celle du potentiel. Elle se fait en additionnant les termes successifs dûs aux couches parallèles à la face considérée. La constitution de ces couches est celle qui a été indiquée au paragraphe III. 1. 1.

Dans notre cas nous nous limitons aux faces de type F ; les couches à utiliser sont alors les tranches de (P. B. C.) de Hartman. Les composantes du champ électrostatique en un site atomique superficiel s'exprimeront sous la forme de la série (III. 20).

$$-\frac{\delta V}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)} = \sum_{m=0}^{M} -\frac{\delta V_m}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)}$$

La convergence de cette série est rapide. En pratique il suffit de ne considérer que les couches voisines de la surface. En conduisant son calcul différemment Verwey (1946) aboutissait à la même conclusion pour NaCl. On aura une bonne approximation en se limitant à la couche superficielle m = 0.

Les composantes du champ électrostatique dû à la couche m = 0 s'exprimeront par la série (III. 11), que l'on peut écrire sous la forme

$$-\frac{\delta V_o}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)} = -\frac{\delta V_{oo}}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)} + \sum_{n=1}^{N} -\frac{\delta(V_{no} + V_{-no})}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)}$$

La convergence de la série $\sum_{n=1}^{N}$ est d'autant plus rapide que le site atomique superficiel considéré est proche de cette couche. En général, on peut considérer que l'on aura une première approximation si on se limite aux valeurs de n = 1 et n = −1.

Le calcul du champ électrostatique en un site atomique superficiel s'avère assez long pour certaines structures. Nous l'avons effectué pour les faces (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$) de l'iodure de guanidine et de la wurtzite, et pour les faces (1 1 1) et ($\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$) des composés du type blende. Pour les autres composés étudiés, nous avons simplement estimé la valeur de ce champ à partir de l'approximation indiquée ci-dessus, ce qui revient à prendre pour

$$-\frac{\delta V}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)}\ ,\quad \text{la valeur } \sum_{n=-1}^{+1} -\frac{\delta V_{no}}{\delta(x,\ y \text{ ou } z)}$$

Champ électrostatique sur un atome situé, en position spéciale, au centre d'un cristal.

Par raison de symétrie, ce champ est

1/ nul pour tous les cristaux qui n'appartiennent pas à l'une des classes suivantes : 6 mm, 6, 3 m, 3, 4 mm, 4, mm2 , 2, m et 1.

2/ dirigé suivant l'axe de symétrie que possède la structure pour les classes 6 mm, 6, 3 m, 3, 4 mm, 4, mm2 et 2.

3/ parallèle au plan de symétrie pour la classe m.

Ses composantes s'exprimeront sous la forme de la série (III. 19), si les couches m ne présentent pas de moment dipolaire normal

$$-\frac{\delta V}{\delta(x,\ y\ ou\ z)} = \sum_{m=-M}^{+M} -\frac{\delta V_m}{\delta(x,\ y\ ou\ z)}$$

La convergence de cette série sera rapide si on choisit comme couches m les tranches de (P. B. C.) parallèles à une face de type F. On obtiendra une bonne approximation en ne considérant que les tranches les plus proches du site atomique considéré, et dans chacune de ces tranches, les chaînes qui entourent ce site.

III.1.3. Influence des couches de dipôles induits sur le potentiel et le champ électrostatique créés en un site atomique d'un cristal.

Considérons un plan atomique d'une couche m stoechiométrique (figure III. 4a). Choisissons comme origine O des axes $\overrightarrow{Ox}$, $\overrightarrow{Oy}$ et $\overrightarrow{Oz}$ l'atome situé au centre de ce plan. Soit (Z - Z')e la charge de ces atomes, -e étant la charge de l'électron, Ze celle du noyau et -Z'e celle du nuage électronique.

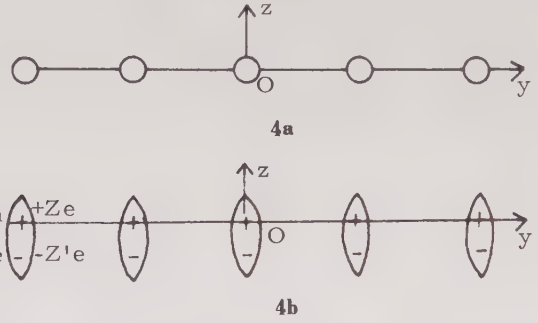


Figure III. 4 - Projection d'un plan atomique suivant la direction des rangées $\overrightarrow{Ox}$. 4a - Le plan atomique n'est pas déformé. 4b - Le plan atomique est déformé. Le champ électrostastique a la direction $\overrightarrow{Oz}$.

Le champ électrostatique résultant $\vec{\mathcal{E}}_r$ auquel sera soumis chaque atome de ce plan sera

$$\vec{\mathcal{E}}_r = \vec{\mathcal{E}} + \vec{\mathcal{E}}_d + \Delta\vec{\mathcal{E}}_d \qquad (III.21)$$

$\vec{\mathcal{E}}$ est le champ créé par le réseau cristallin, $\vec{\mathcal{E}}_d$ le champ créé par la couche de dipôles induits, $\Delta\vec{\mathcal{E}}_d$ le champ créé par les autres couches de dipoles induits.

Sous l'influence du champ résultant, les atomes du plan considéré subiront une déformation qui se traduira essentiellement par le déplacement du centre de gravité des charges négatives dans une direction opposée à celle du champ (figure III. 4b). Ce déplacement $\overrightarrow{G_nG_e}$ sera relié au champ $\vec{\mathcal{E}}_r$ et au moment dipolaire $\vec{\mu}$ par les relations :

$$Z'e\ \overrightarrow{G_eG_n} = \alpha\vec{\mathcal{E}}_r = \vec{\mu}$$

α est la polarisabilité électronique des atomes du plan considéré, G_e et G_n sont respectivement les centres de gravité des charges négatives et positives de ces atomes.

La valeur $\vec{\mathcal{E}}_d + \Delta\vec{\mathcal{E}}_d$ du champ créé par l'ensemble des couches de dipôles induits sera de direction opposée à celle du champ créé par le réseau cristallin. On aura ainsi

$$\vec{\mu} < \alpha \vec{\mathcal{E}}$$

Après avoir calculé $\vec{\mathcal{E}}$ suivant la méthode indiquée précédemment, on peut calculer la valeur maximum du champ et du potentiel électrostatiques, créés par la couche de dipôles induits, en un point quelconque de l'espace. Il suffit de prendre pour le moment dipolaire la valeur $\alpha\vec{\mathcal{E}}$.

Les calculs montrent que l'action d'une telle couche sur le potentiel et le champ électrostatiques, créés en un site atomique hors du plan envisagé, est négligeable. Par contre, le champ électrostatique $\vec{\mathcal{E}}_d$ auquel sera soumis tout atome de ce plan est important, si la polarisabilité α n'est pas trop faible. On peut en déduire que $\Delta\vec{\mathcal{E}}_d \ll \vec{\mathcal{E}}_d$. On aura donc :

$$\boxed{\vec{\mathcal{E}}_r = \vec{\mathcal{E}} + \vec{\mathcal{E}}_d} \qquad \text{(III. 22)}$$

La valeur de $\vec{\mathcal{E}}_d$ peut être calculée à partir des expressions (III. 12) et (III. 13), pour les termes autres que celui $\vec{\mathcal{E}}_{do}$, dû à la rangée de dipôles d'ordre zéro sur laquelle est situé l'atome considéré. Les distances r^+_{nm} et r^-_{nm} seront les distances de cet atome aux rangées constituées par les charges positives et négatives de la couche de dipôles. On peut les prendre égales aux distances entre cet atome et les rangées du plan atomique non déformé. A la valeur ainsi déterminée, il faudra ajouter celle de $\vec{\mathcal{E}}_{do}$. Dans le cas où les atomes de la rangée d'ordre zéro sont de même nature, et où le champ électrostatique est normal au plan atomique (figure III. 4), $\vec{\mathcal{E}}_{do}$ s'exprime par la série convergente

$$\vec{\mathcal{E}}_{do} = \frac{2E}{p}\left[-\frac{z}{p^2}\sum_{l=1}^{L}\frac{1}{l^3} + \frac{3}{2}\frac{z^3}{p^4}\sum_{l=1}^{L}\frac{1}{l^5} - \frac{5}{2}\frac{z^7}{p^8}\sum_{l=1}^{L}\frac{1}{l^9} + \dots\right]$$

$$\vec{\mathcal{E}}_{do} \simeq -\frac{2E}{p^3}\, z \sum_{l=1}^{L}\frac{1}{l^3} = -\frac{2,404}{p^3}\,\vec{\mu}$$

- $E = -Z'e$ est la charge du nuage électronique, p est la période de répartition des atomes sur la rangée, 2L le nombre de ces dipôles, z est le module de $\overrightarrow{G_eG_n}$

De façon générale, le calcul nous conduit à exprimer $\vec{\mathcal{E}}_d$ sous la forme

$$\vec{\mathcal{E}}_d = -D\frac{\vec{\mu}}{p^3} = -\frac{D\alpha}{p^3}\,\vec{\mathcal{E}}_r \qquad \text{(III. 23)}$$

D est une constante qui dépend de la période de répétition des rangées de dipôles dans la couche considérée.

En remplaçant, dans la relation (III. 22), $\vec{\mathcal{E}}_d$ par sa valeur, on trouve

$$\boxed{\vec{\mathcal{E}}_r = \frac{\vec{\mathcal{E}}}{\left(1 + \frac{D\alpha}{p^3}\right)}} \qquad \text{(III. 24)}$$

III. 2. CALCUL DES ENERGIES DE POLARISATION RELATIVES AUX FACES DE TYPE F D'UN CRISTAL NON CENTROSYMETRIQUE

III. 2. 1. Energies de polarisation superficielle de deux faces opposees i et $\bar{i}$.

Les faces étant supposées de type F, la structure peut être divisée en tranches de (P. B. C.) qui leurs sont parallèles. Soit (figure III. 5) m = 0 l'indice de la tranche située au centre du cristal, m = 1, 2 ... M les indices des tranches qui se répètent jusqu'à la face i, et m = – 1, – 2, ... – M ceux des tranches qui se répètent jusqu'à la face opposée $\bar{i}$. Soient P_0, P_1, P_2 ... P_M, et P_{-1}, P_{-2}, ... P_{-M} les énergies de polarisation d'une particule cristalline située dans ces tranches. L'énergie P_m relative à la tranche m est égale à la somme des énergies de polarisation des atomes constituant une particule cristalline de cette tranche. Elle est négative ou nulle.

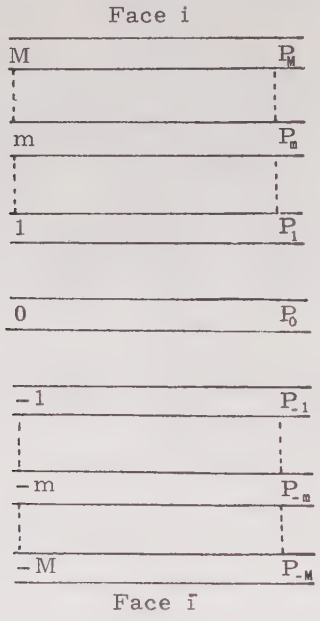


Figure III. 5 - Succession des couches parallèles aux faces i et $\bar{i}$.

L'énergie de polarisation superficielle définie au paragraphe I. 3. 1 $\Delta\sigma_i$ de la face i, sera donnée par la relation

$$\Delta\sigma_i = \frac{\sum_{m=M}^{o} (P_m - P_o)}{S_i} \qquad \text{(III. 25)}$$

S_i est l'aire occupée par une particule cristalline.

Nous aurons de même

$$\Delta\sigma_{\bar{i}} = \frac{\sum_{m=-M}^{o} (P_m - P_o)}{S_i}$$

Les valeurs de ces énergies peuvent donc être facilement calculées si on connaît celles de la polarisabilité α des atomes, et du champ $\vec{\mathcal{E}}$ auquel est soumis chaque atome de la structure.

III.2.2. Energies d'activation de dépolarisation ΔP_i et $\Delta P_{\bar{i}}$ nécessaires à la diffusion d'une particule cristalline sur les faces opposées i et $\bar{i}$.

L'adsorption d'une particule cristalline sur une face i produit une variation de l'énergie de polarisation de la particule sous-jacente $(\Delta P)_{si}$. Cette variation peut être assimilée à la variation de l'énergie de polarisation des tranches sous-jacentes, produite par l'adjonction d'une tranche de (P. B. C.) sur cette face et ramenée à une particule de cette tranche. On aura ainsi

$$(\Delta P)_{si} = \sum_{m=M}^{1} (P_{m-1} - P_m) = P_o - P_M \qquad \text{(III. 26)}$$

La variation ΔP_i^* de l'énergie de polarisation de la particule adsorbée peut être assimilée à la variation de l'énergie de polarisation de la tranche ajoutée, par particule de cette tranche. Si on admet que les particules cristallines ne sont pas polarisées dans la phase ambiante, on aura

$$\Delta P_i^* = P_M \qquad \text{(III. 27)}$$

A partir des relations (III. 26) et (III. 27), on retrouve l'expression (II. 11) du paragraphe II. 1. 5.

$$(\Delta P)_{si} + \Delta P_i^* = P_o$$

Le même raisonnement appliqué aux faces $\bar{i}$ conduit aux relations

$$(\Delta P)_{s\bar{i}} = P_o - P_{-M}$$

$$\Delta P_{\bar{i}}^* = P_{-M}$$

$$(\Delta P)_{s\bar{i}} + \Delta P_{\bar{i}}^* = P_o$$

L'énergie d'activation de dépolarisation ΔP_i, nécessaire à la diffusion d'une particule sur la face i, peut être assimilée à la valeur absolue de la variation d'énergie $(\Delta P)_{si}$.

Si les particules superficielles sont plus polarisées que les particules intérieures, donc si $P_M - P_o < 0$, on aura

$$\Delta P_i = (\Delta P)_{si} = P_o - P_M \qquad \text{(III. 28)}$$

Si au contraire, les particules superficielles sont moins polarisées que les particules intérieures, donc si $P_M - P_o > 0$, on aura

$$\Delta P_i = -(\Delta P)_{si} = P_M - P_o \qquad \text{(III. 29)}$$

Le même raisonnement appliqué aux faces $\bar{i}$, conduit aux relations

$$\Delta P_{\bar{i}} = (\Delta P)_{s\bar{i}} = P_o - P_{-M} \qquad \text{si} \quad P_{-M} - P_o < 0$$

$$\Delta P_{\bar{i}} = -(\Delta P)_{s\bar{i}} = P_{-M} - P_o \qquad \text{si} \quad P_{-M} - P_o > 0$$

Les valeurs de ces énergies peuvent donc être facilement calculées, si on connaît la polarisabilité α, et le champ $\vec{\mathcal{E}}$ auquel est soumis chaque atome de la structure.

CHAPITRE IV

INTERPRÉTATION DE LA MORPHOLOGIE DES CRISTAUX DU TYPE SPHALERITE ET WURTZITE

Parmi les différents composés non centrosymétriques que nous avons étudiés, ceux qui appartiennent aux types structuraux sphalérite, chalcopyrite et wurtzite retiendront tout d'abord notre attention. Leurs groupes spatiaux sont respectivement F $\bar{4}$3m, I $\bar{4}$2d et P 6_3 mc. Les résultats expérimentaux dont nous disposons proviennent de sources diverses. L'interprétation structurale de la morphologie par la méthode de Hartman et Perdok a été publiée par Hartman (1953) et par Kern et Monier (1955, 1956). La structure superficielle des faces cristallines a été donnée par Hartman (1959). Nous avons calculé les énergies de polarisation de différentes faces de type F de ces composés, et le rapport des vitesses normales de croissance des faces opposées en fonction de cette énergie. Les résultats théoriques et expérimentaux ont ensuite été comparés.

IV. 1. RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LA MORPHOLOGIE ET L'ORIENTATION DES FORMES MERIEDRES PAR RAPPORT A LA STRUCTURE, DES COMPOSES DU TYPE SPHALERITE, CHALCOPYRITE ET WURTZITE

IV.1.1. Composés du type sphalérite et chalcopyrite.

Les cristaux du type sphalérite présentent généralement les deux tétraèdres cubiques {1 1 1} et {$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$} plus ou moins inégalement développés, parfois accompagnés d'autres formes telles que {1 0 0}, {$\bar{2}$ 1 1}, {0 $\bar{1}$ 1}. La distinction des deux tétraèdres peut être obtenue, soit par détermination du signe piézoélectrique, soit à l'aide des figures de corrosion. Aucune de ces deux méthodes ne permet cependant de les orienter par rapport à la structure, c'est-à-dire, de connaître la notation de chacun des tétraèdres en fonction des positions atomiques, choisies par rapport au trièdre de référence. On utilise pour cela la diffraction de rayons X dont la fréquence est légèrement supérieure à celle de la discontinuité d'absorption d'un atome diffuseur de la structure. Dans ce cas en effet, le facteur de diffusion de cet atome s'exprime par une quantité complexe $f = f_o + \Delta f' + i\Delta f''$. Les modules des facteurs de structure F_{hkl} et $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$, et par conséquent les intensités I_{hkl} et $I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ de certaines réflexions opposées h k l et $\bar{h}$ $\bar{k}$ $\bar{l}$ sont différents. La notation absolue des tétraèdres peut être déduite par comparaison des intensités calculées et observées de ces réflexions.

Ce phénomène de dispersion anomale des rayons X mis en évidence par Coster, Knol et Prins (1930) sur un cristal de sphalérite, est maintenant généralement utilisé pour orienter les formes mérièdres des cristaux non centrosymétriques par rapport à la structure. Du point de vue pratique, on distingue, sur de nombreux cristaux, les faces opposées par leur signe piézoélectrique ou par les figures de corrosion qu'elles présentent avec un agent d'attaque donné. On détermine ensuite sur quelques cristaux la notation absolue de ces faces, grâce au phénomène de la dispersion anomale des rayons X.

Kern et Monier (1955, 1956) ont montré de cette façon que le tétraèdre qui limitait les cristaux de blende ZnS obtenus par sublimation, et les cristaux de chlorure et de bromure cuivreux CuCl et CuBr obtenus par refroidissement dans les hydracides correspondants, était celui de notation $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$, les coordonnées choisies pour cette notation étant (0, 0, 0) pour les atomes Zn ou Cu, et (1/4, 1/4, 1/4) pour les atomes S, Cl ou Br. Sur les cristaux naturels de blende qu'ils ont examinés, ce tétraèdre était accompagné de son complémentaire très peu développé, et de faces {1 0 0}.

Pour compléter les résultats de Kern et Monier sur les halogénures cuivreux, nous avons effectué la cristallisation de l'iodure cuivreux CuI par refroidissement de sa solution dans l'acide iodhydrique (Cadoret et Monier , 1960). Les cristaux étaient limités par un seul tétraèdre. La relation entre faciès et structure, établie en prenant les coordonnées numériques (0, 0, 0) pour Cu et (1/4, 1/4, 1/4) pour I, nous a permis de reconnaitre ce tétraèdre comme étant celui de notation $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$.

Les composés III-V appartiennent également au type sphalérite. Par croissance d'un germe d'arséniure de gallium GaAs dans son bain fondu contenant une proportion stoechiométrique des éléments, Ellis (1959) a obtenu les deux tétraèdres {1 1 1} et $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ inégalement développés. D'après les photos publiées, le tétraèdre le moins développé restait important. Le tétraèdre le plus développé s'est avéré être celui de notation $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ avec les coordonnées numériques (0, 0, 0) pour Ga et (1/4, 1/4, 1/4) pour As (White et Roth, 1959). Wolff, Keck et Broder (1954), ont également obtenu des cristaux de GaAs, InP, InAs et AlSb affectant les formes de deux tétraèdres inégalement développés, mais l'orientation de ces formes complémentaires par rapport à la structure n'a pas été faite.

Par croissance verticale suivant l'axe polaire <111> d'un germe de InSb, ou de GaAs à partir de bain fondu contenant une proportion équivalente des éléments, Gatos, Moody et Lavine (1960) ont observé que le degré de perfection des cristaux obtenus dépendait de la direction de cet axe par rapport au creuset. Si la face en contact avec le bain fondu était celle de notation $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$, les cristaux étaient parfaits. Si cette face était celle de notation (1 1 1), les cristaux présentaient de nombreuses imperfections et des macles se produisaient. La notation absolue a été établie avec les coordonnées numériques (0, 0, 0) pour Ga ou In et (1/4, 1/4, 1/4) pour As ou Sb.

Par croissance de GaAs dans un four horizontal, sans germe préalable, Richards (1960) n'a remarqué aucune différence entre les cristaux qui poussaient dans la direction [1 1 1] et ceux qui poussaient dans la direction opposée $[\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}]$. Le germe s'orientait indifféremment de façon à croître dans l'une ou l'autre de ces directions. Dans tous les cas, les cristaux obtenus étaient parfaits.

Les seuls résultats expérimentaux concernant la morphologie, et l'orientation par rapport à la structure des formes mérièdres, des composés du

type chalcopyrite que nous possèdons, sont ceux de Kern et Monier sur la chalcopyrite $CuFeS_2$. Les cristaux naturels examinés par ces auteurs étaient tous limités par un seul tétraèdre tétragonal. La notation absolue de ce tétraèdre $\{\bar{1}\ \bar{1}\ 2\}$ a été déterminée avec les positions atomiques (0, 0, 0) pour Cu, (1/2, 1/2, 0) pour Fe et (0, 23, 1/4, 1/8) pour S.

IV.1.2. Composés du type wurtzite.

Les cristaux du type wurtzite sont en général limités par le prisme $\{1\ 0\ \bar{1}\ 0\}$, les monoèdres (0 0 0 1) et $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ plus ou moins inégalement développés, et les pyramides hexagonales $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ et $\{1\ 0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$.

Sur les cristaux de wurtzite ZnS et de zincite ZnO examinés par Kern et Monier (1955, 1956), le monoèdre le plus développé s'est avéré être celui de notation $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ avec les coordonnées numériques (1/3, 1/3, 0) pour Zn et (1/3, 2/3, 3/8) pour S ou O. La pyramide la plus développée était par conséquent celle de notation $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$. Les cristaux de wurtzite provenaient d'un échantillon naturel, ceux de zincite provenaient d'un four à zinc et émergeaient d'une gangue sur laquelle ils étaient fixés par la face $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$. Mariano et Hanneman (1963) ont abouti au même résultat sur des cristaux de zincite obtenus par croissance à partir de vapeur, ou, comme ceux de Kern et Monier, retirés de la gangue d'un four à zinc.

Les seuls autres résultats expérimentaux que nous connaissions actuellement concernent le séléniure de cadmium CdSe, et l'oxyde de beryllium BeO. Pour le premier composé, l'orientation des formes mérièdres par rapport à la structure a été déterminée par Zare, Cook et Shiozawa (1961) en utilisant la dispersion anomale des rayons X. Pour le second composé, elle a été déduite du signe de la constante piézoélectrique d_{33}, par Austerman, Berlincourt et Krueger (1963). Dans les deux cas, les notations obtenues avec les coordonnées numériques (1/3, 1/3, 0) pour Cd ou Be et (1/3, 2/3, 3/8) pour Se ou O étaient respectivement $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ et $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ pour le monoèdre et la pyramide hexagonale les plus développés. La croissance des cristaux de BeO avait été effectuée à partir d'une solution dans le molybdate de lithium fondu. La provenance des cristaux de CdSe utilisés n'est pas indiquée.

IV. 2. INTERPRETATION DE LA MORPHOLOGIE DES CRISTAUX DU TYPE SPHALERITE ET CHALCOPYRITE ETUDIES

IV.2.1. Structure superficielle des faces cristallines {111} et $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ des composés du type sphalérite.

La notation absolue des faces cristallines des composés du type sphalérite étudiés a toujours été faite en prenant les coordonnées numériques (0, 0, 0) pour l'atome le plus métallique A et (1/4, 1/4, 1/4) pour l'atome le moins métallique B. A l'intérieur de la structure chaque atome (A ou B) est lié tétraédriquement à 4 atomes de nature différente (B ou A). La répétition périodique de ces liaisons suivant les 6 directions <110> forme les 3 chaînes équivalentes de liaisons périodiques ou (P. B. C.) indiquées par Hartman (1953).

La structure peut être divisée en tranches parallèles aux faces des tétraèdres $\{1\ 1\ 1\}$ et $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$, d'épaisseur d_{111}, à l'intérieur desquelles les atomes A et B sont reliés entre eux par trois (P. B. C.). (figure IV. 1). Ces

faces sont les seules de type F. Leur croissance s'effectue par couches successives d'épaisseur minimum d_{111}. Chacune d'elles se termine donc par le coté correspondant de la tranche à laquelle elle est parallèle. La figure IV. 1 montre ainsi que *les faces du tétraédre* {$\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$} *se terminent par les atomes les plus polarisables* B, tandis que *celles du tétraédre* {1 1 1} *se terminent par les atomes les moins polarisables* A (Kern et Monier 1955, 1956).

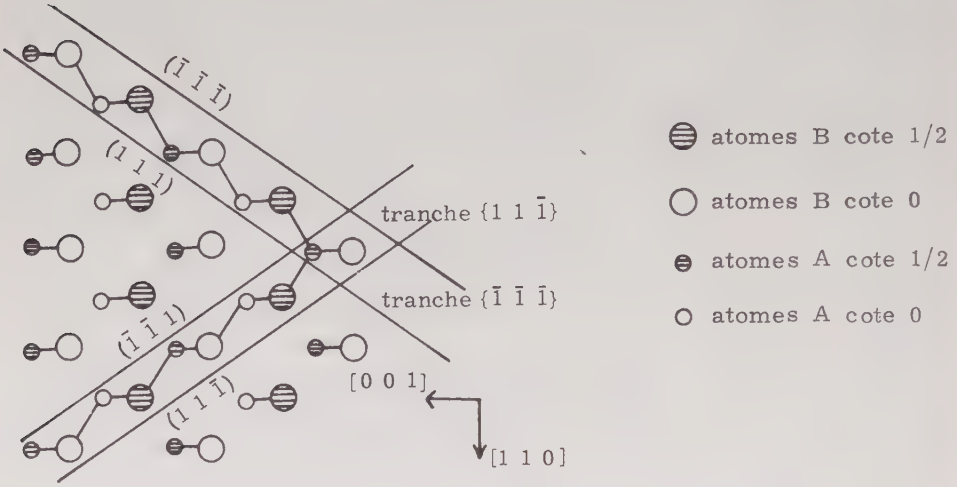


Figure IV. 1 - Projection suivant [1 $\bar{1}$ 0] d'une structure du type sphalérite. On a tracé deux tranches de (PBC), l'une parallèle aux faces (1 1 1) et ($\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$), l'autre parallèle aux faces (1 1 $\bar{1}$) et ($\bar{1}\ \bar{1}$ 1). Les liaisons qui relient les atomes de ces tranches, ainsi que les (PBC) [1 $\bar{1}$ 0], sont représentés.

L'existence d'un moment dipolaire normal aux tranches de (P. B. C.), conduit à un potentiel électrostatique trop élevé en chaque site atomique de surface, pour que les faces soient stables (Hartman 1956). Un réarrangement de la structure superficielle doit être envisagé pour abaisser ce potentiel. Hartman (1959) l'obtient en recherchant dans la structure les chaînes stoechiométriques de plus forte énergie, qui ne présentent pas de moment dipolaire normal à leur direction <110>. Ces chaînes sont constituées, soit d'une rangée complète d'atomes A et des rangées voisines d'atomes B incomplètes, c'est-à-dire ne contenant qu'une fraction des atomes B qu'elles peuvent possèder, soit d'une rangée d'atomes B complète et des rangées voisines d'atomes A incomplètes (figure IV. 2). Les deux types de chaînes étant possibles, les terminaisons structurales statistiques les plus stables auxquelles nous sommes conduits différent de celles déjà considérées de la façon suivante (figure IV. 2) : côté ($\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$), le plan atomique B de la dernière tranche ne contient plus que 7/8e des atomes, tandis que 1/8e des atomes du plan atomique A de la tranche suivante sont présents ; côté (1 1 1), on a l'inverse, le plan atomique A de la dernière tranche ne contient plus que 7/8e des atomes, tandis que 1/8e des atomes du plan atomique B de la tranche suivante sont présents.

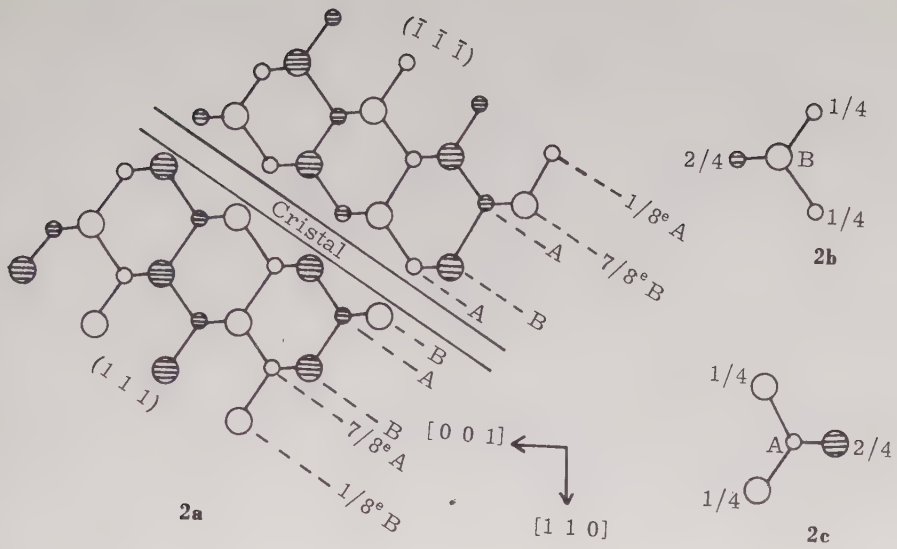


Figure IV.2 - Projection suivant [1 1̄ 0] d'une structure du type sphalérite. 2a - Terminaisons statistiques de Hartman des faces (1̄ 1̄ 1̄) et (1 1 1). 2b et 2c - Chaînes [1 1̄ 0] sans moment dipolaire normal.

IV.2.2. Structure superficielle des lisières des germes bidimensionnels situés sur les faces {111} et {1̄1̄1̄} des composés du type sphalérite.

Les cristaux du type sphalérite ne comportent aucune face F autre que celles des tétraèdres {1 1 1} et {1̄ 1̄ 1̄}. Tout germe bidimensionnel sera donc nécessairement limité par des lisières parallèles à l'une de ces faces. Les directions des lisières d'un germe situé sur une face seront par conséquent celles des (P. B. C.) que contiennent les tranches parallèles à cette face. (Pour les faces (1 1 1) et (1̄ 1̄ 1̄) par exemple, les directions de lisières seront [1 1̄ 0], [1̄ 0 1], [0 1̄ 1]). Suivant chacune de ces directions on peut avoir deux lisières opposées, l'une ayant la structure superficielle des faces du tétraèdre {1̄ 1̄ 1̄}, l'autre celle des faces du tétraèdre complémentaire {1 1 1}. Sur une face d'un tétraèdre, les lisières ayant la structure superficielle des faces du tétraèdre complémentaire sont les seules possibles. C'est ainsi que sur la face (1 1 1), un germe bidimensionnel ne peut pas être limité par une lisière de direction [1 1̄ 0] ayant la terminaison de la face (1 1 1̄) (figure IV.3). Dans ce cas en effet, l'énergie de fixation d'un atome B le long de la lisière réaliserait deux liaisons tétraèdriques, ce qui correspondrait à la demi-énergie du cristal. Les sites de la lisière seraient des sites III de Kossel. Il n'en est pas de même si cette lisière a la terminaison de la face (1̄ 1̄ 1̄). Par contre, sur la face (1̄ 1̄ 1̄) c'est la lisière ayant la structure superficielle de la face (1̄ 1̄ 1) qui n'est pas stable.

En conclusion *les lisières d'un germe bidimensionnel situé sur une face de tétraèdre ont la même structure superficielle que les faces du tétraèdre complémentaire* (figure IV.4).

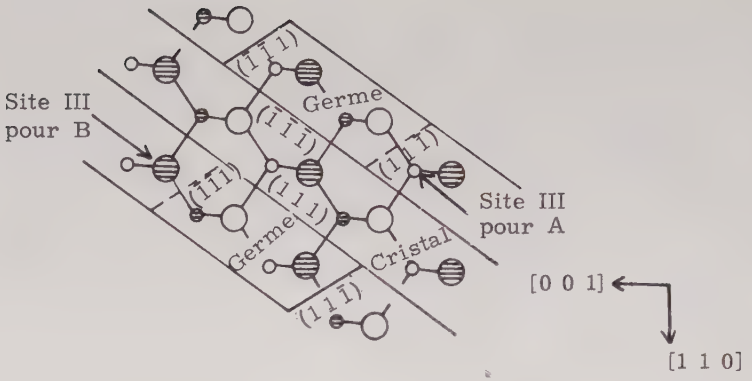


Figure IV. 3 - Projection suivant [1 $\bar{1}$ 0] d'une structure du type sphalérite. Représentation des germes bidimensionnels situés sur (1 1 1) et ($\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$). Les lisières instables sont en traits discontinus, les lisières stables en traits continus.

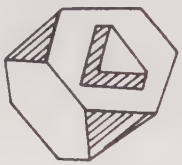


Figure IV. 4 - Germe bidimensionnel sur une face du tétraèdre {$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$} (en blanc), avec ses lisières parallèles aux faces du tétraèdre complémentaire (rayées).

IV.2.3. Structure superficielle des faces {112} et {$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$} de la chalcopyrite et des lisières des germes bidimensionnels situés sur ces faces.

La structure de la chalcopyrite $CuFeS_2$ peut être déduite de celle de la blende en remplaçant 1 atome Zn sur 2 par un atome Fe, et l'autre moitié des atomes Zn par un atome Cu. La maille quadratique a un paramètre c = 10,30 Å qui est à peu près égal au double de son paramètre a = 5,24 Å. Du point de vue énergétique, on peut considérer en première approximation les liaisons Cu-S comme analogues aux liaisons Fe-S, ce qui revient à ne pas distinguer les atomes métalliques les uns des autres. La structure se ramène ainsi à celle d'un composé AB du type sphalérite, dont la pseudo maille cubique aurait un côté a $\#$ 5,20 Å.

Les structures superficielles des tétraèdres {$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{2}$} et {1 1 2} sont donc sensiblement les mêmes que celles des tétraèdres {$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$} et {1 1 1} de la blende. Les terminaisons statistiques diffèreront légèrement de celles que nous avons données au paragraphe IV. 2. 1. de ce chapitre, la demi-maille de paramètres a et c/2 n'étant pas tout à fait cubique.

La comparaison avec les composés du type sphalérite nous conduit également à l'énoncé suivant : les lisières d'un germe bidimensionnel situé sur une face de tétraèdre ont la même structure superficielle que les faces du tétraèdre complémentaire.

IV. 2. 4. Energies de polarisation superficielle des faces {111} et {$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$} des composés du type sphalérite.

Champ électrostatique $\vec{\mathcal{E}}_r$ en un site atomique d'un cristal.

Suivant la définition que nous avons donnée au paragraphe III. 1. 3. et la relation (III. 22)

$$\vec{\mathcal{E}}_r = \vec{\mathcal{E}} + \vec{\mathcal{E}}_d$$

$\vec{\mathcal{E}}$ et $\vec{\mathcal{E}}_d$ sont respectivement les champs créés par le réseau et la couche de dipôles induits.

Par raison de symétrie, les champs $\vec{\mathcal{E}}_r$, $\vec{\mathcal{E}}$ et $\vec{\mathcal{E}}_d$ sont nuls en un site atomique intérieur au cristal, et dirigés normalement à la face cristalline sur un atome situé dans la couche superficielle d'une face {1 1 1} ou {$\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$}. Pour calculer la valeur du champ créé par le réseau, $\vec{\mathcal{E}}$, il suffit d'additionner les termes successifs qui proviennent des couches parallèles aux faces opposées considérées (1 1 1) et ($\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$) par exemple. La constitution de ces couches s'obtient à partir des terminaisons statistiques de Hartman. Elles sont formées d'une tranche de (P. B. C.) dans laquelle 7/8e des sites atomiques A et B sont occupés et des plans atomiques B et A les plus proches des deux tranches voisines, à l'intérieur desquels 1/8e des atomes sont présents (figure IV. 5).

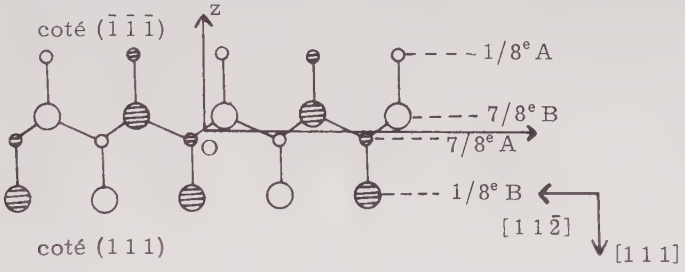


Figure IV. 5 - Projection suivant [1 $\bar{1}$ 0] d'une structure du type sphalérite. Couches sans moment dipolaire normal.

Les axes $\overrightarrow{Ox}$, $\overrightarrow{Oy}$ ayant respectivement les directions [1 $\bar{1}$ 0], [$\bar{1}\ \bar{1}$ 2] parallèles aux couches considérées, et l'axe $\overrightarrow{Oz}$ la direction [$\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$] normale à ces couches (figure IV. 5), le champ $\vec{\mathcal{E}}$ créé par le réseau aura la valeur donnée par l'expression (III. 20)

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{\delta V}{\delta z} = \sum_{m=0}^{M} -\frac{\delta V_m}{\delta z} \quad \text{avec} \quad \frac{\delta V}{\delta x} = \frac{\delta V}{\delta y} = 0$$

Les termes $-\delta V_m/\delta z$ s'obtiennent à partir des relations (III. 11), (III. 13), (III. 15) et (III. 17).

Du point de vue mathématique, l'expression (III. 11) peut s'écrire :

$$-\frac{\delta V_m}{\delta(x \text{ ou } y \text{ ou } z)} = \sum_{n=-N}^{+N} -\frac{\delta V_{nm}}{\delta(x \text{ ou } y \text{ ou } z)}$$

$$= \sum_{n=-N}^{+N} -\frac{\delta V_{nm}^{+}}{\delta(x \text{ ou } y \text{ ou } z)} + \sum_{n=-N}^{+N} -\frac{\delta V_{nm}^{-}}{\delta(x \text{ ou } y \text{ ou } z)}$$

ces deux dernières séries étant convergentes, $-\delta V^{+}_{nm}/\delta$(x ou y ou z) et $-\delta V^{-}_{nm}/\delta$(x ou y ou z) sont respectivement les composantes du champ créé par la rangée de charges positives, et celles du champ créé par la rangée de charges négatives, de la chaîne d'ordre n appartenant à la couche m.

Cette écriture montre que, suivant chacun des trois axes de référence, la somme des composantes du champ électrostatique fournies par les rangées de charges positives et celles de charges négatives d'une couche, est égale à la composante du champ créé par la couche.

Il s'ensuit que le calcul de $\vec{\mathcal{E}}$ peut s'effectuer à partir des tranches complètes de (P. B. C.) (tranches composées d'un plan atomique A et d'un plan atomique B avec tous leurs sites occupés), à condition 1°) d'ajouter au terme ainsi obtenu, celui du champ créé par les rangées des deux plans atomiques superficiels incomplets (un plan A côté $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ et un plan B côté (1 1 1)), dont 1/8e seulement des sites sont occupés, 2°) de retrancher celui du champ créé par l'ensemble des charges, manquant dans les plans dont 7/8e seulement des sites sont occupés (un plan B côté $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ et un plan A côté (1 1 1)) (figure IV. 2). En opérant de cette manière, nous avons obtenu en surface de $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ et de (1 1 1) les valeurs suivantes :

TABLEAU IV. 1

Plans atomiques côté $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$	côté (1 1 1)	Fraction des sites occupés	Valeur du champ $\vec{\mathcal{E}}$ créé par le réseau côté $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ et côté (1 1 1)
A	B	1/8e	+ 2,867 E/a^2
B	A	7/8e	+ 2,864 E/a^2
A	B	1	− 0,633 E/a^2
B	A	1	+ 0,010 E/a^2
A	B	1	négligeable

E est la charge de l'atome A, et a est le paramètre de la maille cristalline. Les plans atomiques sont classés en allant de la surface vers l'intérieur du cristal. Le sens positif de $\vec{\mathcal{E}}$ est choisi suivant la direction $[\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}]$.

Le champ électrostatique $\vec{\mathcal{E}}_d$ créé par une couche de dipôles induits parallèle aux deux faces opposées (1 1 1) et $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ s'exprime par la relation (III. 23)

$$\vec{\mathcal{E}}_d = - D \frac{\vec{\mu}}{p^3} \quad \text{dans laquelle} \quad \frac{D}{p^3} = \frac{31,2}{a^3} \quad \left(p = \frac{a\sqrt{2}}{2}\right)$$

On en déduit, d'après la relation (III. 24) :

$$\vec{\mathcal{E}}_r = \frac{\vec{\mathcal{E}}}{1 + \frac{31,2\ \alpha}{a^3}}$$

$\vec{\mu}$ est le moment dipolaire des dipôles induits, α la polarisabilité électronique des atomes déformés $\alpha = \alpha_A$ pour les atomes A et $\alpha = \alpha_B$ pour les atomes B. Les valeurs du champ $\vec{\mathcal{E}}_r$ relatives aux différents atomes situés en surface

de $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ ou de $(1\ 1\ 1)$ s'obtiennent en divisant celles de $\vec{\mathcal{E}}$ par $\left(1 + \frac{31,2\alpha_A}{a^3}\right)$ pour les sites des plans atomiques A, et par $\left(1 + \frac{31,2\alpha_B}{a^3}\right)$ pour les sites des plans atomiques B.

Les résultats numériques montrent que ce champ n'est important que pour les atomes situés dans les 3 premiers plans superficiels. Son ordre de grandeur est de 10^7 volts/cm. Pour la blende par exemple, on trouve, côté $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$, (avec E = 0,5e, $\alpha_S = 8,6.10^{-24}$ cm^3 et $\alpha_{Zn} = 0,5.10^{-24}$ cm^3) : 7.10^7 volts/cm en un site atomique du premier plan, 3.10^7 volts/cm en un site atomique du second plan, $1,6.10^7$ volts/cm en un site atomique du troisième plan et 9.10^4 volts/cm en un site atomique du quatrième plan.

Energies de polarisation superficielle des faces $\{1\ 1\ 1\}$ et $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$.

La conduite générale du calcul a été indiquée au paragraphe III. 2. 1. Les résultats obtenus sont

$$\Delta\sigma_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}} = \frac{-E^2/e^2}{a^6}\left\{\frac{0,71433\,\alpha_A}{\left(1 + \frac{31,2\alpha_A}{a^3}\right)^2} + \frac{3,58828\,\alpha_B}{\left(1 + \frac{31,2\alpha_B}{a^3}\right)^2}\right\} 53,258.10^4 \text{ ergs/cm}^2 \quad \text{(IV. 1)}$$

$$\Delta\sigma_{\{111\}} = \frac{-E^2/e^2}{a^6}\left\{\frac{0,71433\,\alpha_B}{\left(1 + \frac{31,2\alpha_B}{a^3}\right)^2} + \frac{3,58828\,\alpha_A}{\left(1 + \frac{31,2\alpha_A}{a^3}\right)^2}\right\} 53.258.10^4 \text{ ergs/cm}^2 \quad \text{(IV. 2)}$$

e est la charge absolue de l'électron, a le paramètre du cristal donné en Å.

Energies d'activation de dépolarisation $\Delta P_{\{111\}}$ et $\Delta P_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ nécessaires à la diffusion d'une molécule AB sur les faces opposées $\{1\ 1\ 1\}$ et $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$.

Par application de la méthode indiquée au paragraphe III.2.2. on a trouvé :

$$\Delta P_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}} = 332\,\frac{E^2/e^2}{a^4}\left\{\frac{0,68925\alpha_A}{\left(1 + \frac{31,2\alpha_A}{a^3}\right)^2} + \frac{3,58828\alpha_B}{\left(1 + \frac{31,2\alpha_B}{a^3}\right)^2}\right\} \text{ Kcal/mole} \quad \text{(IV. 3)}$$

$$\Delta P_{\{111\}} = 332\,\frac{E^2/e^2}{a^4}\left\{\frac{0,68925\alpha_B}{\left(1 + \frac{31,2\alpha_B}{a^3}\right)^2} + \frac{3,58828\alpha_A}{\left(1 + \frac{31,2\alpha_A}{a^3}\right)^2}\right\} \text{ Kcal/mole} \quad \text{(IV. 4)}$$

Résultats numériques.

Nous avons calculé, pour plusieurs composés du type sphalérite, les énergies $\Delta\sigma$ et ΔP, et le terme électrostatique de l'énergie de surface σ' des faces des tétraèdres. Les résultats sont groupés dans le tableau IV.2

Les polarisabilités des atomes de CuCl, CuBr, CuI, et ZnS utilisées sont celles prises par Kern et Monier (1955), soit en 10^{-24} cm^3 : 0,5 pour Cu ; 3,53 pour Cl ; 4,97 pour Br ; 7,60 pour I ; 0,5 pour Zn et 8,60 pour S. Pour les composés III-V, les polarisabilités ont été déterminées à partir des valeurs $\alpha_A + \alpha_B$ calculées par Hass et Henvis (1962), en choisissant $\alpha_{Al} = 0$, ce qui donne en 10^{-24} cm^3 : 0,9 pour Ga ; 3,4 pour In ; 5,7 pour P ; 7,2 pour As et 10,2 pour Sb.

TABLEAU IV. 2

Composés	$\Delta\sigma_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ ergs/cm²	$\Delta\sigma_{\{111\}}$ ergs/cm²	$\Delta P_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ Kcal/mole	$\Delta P_{\{111\}}$ Kcal/mole	$\sigma_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}=\sigma_{\{111\}}$ ergs/cm²
CuCl	$-100\ \varepsilon^2$	$-50\ \varepsilon^2$	$1,80\ \varepsilon^2$	$0,90\ \varepsilon^2$	$1744\ \varepsilon^2$
CuBr	$-88\ \varepsilon^2$	$-41\ \varepsilon^2$	$1,80\ \varepsilon^2$	$0,80\ \varepsilon^2$	$1503\ \varepsilon^2$
CuI	$-73\ \varepsilon^2$	$-31\ \varepsilon^2$	$1,70\ \varepsilon^2$	$0,70\ \varepsilon^2$	$1249\ \varepsilon^2$
ZnS	$-97\ \varepsilon^2$	$-49\ \varepsilon^2$	$1,83\ \varepsilon^2$	$0,90\ \varepsilon^2$	$1738\ \varepsilon^2$
AlSb	$-65\ \varepsilon^2$	$-15\ \varepsilon^2$	$1,52\ \varepsilon^2$	$0,29\ \varepsilon^2$	$1196\ \varepsilon^2$
GaP	$-105\ \varepsilon^2$	$-68\ \varepsilon^2$	$1,92\ \varepsilon^2$	$1,22\ \varepsilon^2$	$1717\ \varepsilon^2$
GaAs	$-93\ \varepsilon^2$	$-57\ \varepsilon^2$	$1,83\ \varepsilon^2$	$1,12\ \varepsilon^2$	$1540\ \varepsilon^2$
GaSb	$-70\ \varepsilon^2$	$-39\ \varepsilon^2$	$1,63\ \varepsilon^2$	$0,90\ \varepsilon^2$	$1203\ \varepsilon^2$
InP	$-89\ \varepsilon^2$	$-84\ \varepsilon^2$	$1,90\ \varepsilon^2$	$1,78\ \varepsilon^2$	$1368\ \varepsilon^2$
InAs	$-82\ \varepsilon^2$	$-75\ \varepsilon^2$	$1,85\ \varepsilon^2$	$1,69\ \varepsilon^2$	$1253\ \varepsilon^2$
InSb	$-66\ \varepsilon^2$	$-57\ \varepsilon^2$	$1,70\ \varepsilon^2$	$1,48\ \varepsilon^2$	$1138\ \varepsilon^2$

$\varepsilon = E/e$ rapport de la charge effective et de la charge électronique.

IV.2.5. Rapport des vitesses normales de croissance $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$ et $R_{\{111\}}$ de deux faces opposées $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ et $\{111\}$ des composés du type sphalerite.

Aux très faibles sursaturations, lorsque la loi de croissance est parabolique, les valeurs de $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}}$ s'obtiennent par application des relations (II. 16), et suivant les cas, (II. 19) ou (II. 20), les faces i et $\bar{1}$ étant respectivement les faces $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ et $\{1\ 1\ 1\}$.

Aux sursaturations pour lesquelles la loi de croissance est linéaire, les valeurs de $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}}$ s'expriment par les relations (II. 16), et suivant les cas (II. 22) ou (II. 23).

Si la croissance se fait par germination bidimensionnelle, on aura, selon l'expression (II. 26) :

$$\frac{R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}}{R_{\{111\}}} = \frac{x_{s\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}}{x_{s\{111\}}} \exp\left(-\frac{A_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}} - A_{\{111\}}}{kT}\right) < \frac{x_{s\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}}{x_{s\{111\}}}$$

avec $A_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}} > A_{\{111\}}$, les lisières des germes bidimensionnels situés sur une face de tétraèdre ayant la structure superficielle des faces du tétraèdre complémentaire.

Les valeurs de $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}}$ aux très faibles sursaturations ont été calculées en admettant que, pour les composés qui figurent dans le tableau IV. 2, les valeurs de x_o et de a exp $((A_s - U_s)/2kT)$ sont voisines de celles déterminées par Patek (1962) pour la blende (x_o = 16a, et a exp $((A_s - U_s)/2kT)$ = 110a). Les résultats numériques ainsi obtenus sont groupés dans les tableaux suivants :

TABLEAU IV. 3

	Valeur de $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}}$								
	CuCl			CuBr			CuI	ZnS	
$\varepsilon = \frac{E}{e}$	t = 25°C	t = 300°C	t = 422°C	t = 25°C	t = 400°C	t = 504°C	t = 25°C	t = 25°C	t = 1000°C
0, 50	0, 82	0, 89	0, 92	0, 81	0, 91	0, 92	0, 81	0, 82	0, 95
0, 88	0, 55	0, 73	0, 77	0, 52	0, 75	0, 79	0, 52	0, 56	0, 87
1, 00	0, 47	0, 68	0, 72	0, 44	0, 69	0, 53	0, 44	0, 44	0, 83
1, 50								<0, 03	0, 66
2, 00								0, 00	0, 48

TABLEAU IV. 4

Valeurs de $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}}$ t = température de fusion							
$\varepsilon = \frac{E}{e}$	AlSb	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb
ε_{HH}	0, 93	0, 96	0, 97	0, 98	0, 99	0, 99	0, 98
1, 00	0, 75	0, 91	0, 89	0, 83	0, 98	0, 97	0, 93
1, 50	0, 59	0, 80	0, 73	0, 66	0, 95	0, 94	0, 85
2, 00	0, 40	< 0, 45	0, 62	0, 47	0, 92	0, 91	0, 57
3, 00	< 0, 015	0, 17	< 0, 35	0, 04	0, 66	0, 63	0, 29

TABLEAU IV. 5

Valeurs de $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}}$ t = 25°C							
$\varepsilon = \frac{E}{e}$	AlSb	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb
ε_{HH}	0, 74	0, 82	0, 85	0, 93	0, 95	0, 95	0, 96
1, 00	0, 35	0, 56	0, 55	0, 54	0, 91	0, 81	0, 83
1, 50	< 0, 01	0, 07	< 0, 06	0, 06	0, 64	0, 61	0, 66

ε_{HH} est le rapport entre les charges atomiques déterminées par Hass et Henvis (1962) et la charge électronique : ε_{HH} = 0, 53 pour AlSb ; 0, 58 pour GaP ; 0, 51 pour GaAs ; 0, 33 pour GaSb ; 0, 62 pour InP ; 0, 56 pour InAs et 0, 42 pour InSb.

Pour les halogénures cuivreux, nous n'avons trouvé aucune valeur de ε. Pour la blende ε = 0, 50 selon Fok (1963) et ε = 0, 88 selon d'autres auteurs (T. Deutsch. Int. Conf. on semi conductors Exeter 1962).

Les températures de fusion sont celles du mélange stoechiométrique, soit 525°C pour InSb, 942°C pour InAs, 1062°C pour InP, 712°C pour GaSb, 1237°C pour GaAs, 1500°C pour GaP et 1050°C pour AlSb.

Dans le tableau IV. 5 les résultats ne sont donnés que pour des valeurs $\varepsilon \leqslant 1, 50$. Il se trouve en effet que pour ε = 2, les parcours moyens seraient inférieurs à a.

L'adsorption de particules étrangères sur une face, et notamment de molécules de solvant (paragraphe II. 1. 7), peut abaisser le parcours moyen d'une particule cristalline jusqu'à une valeur inférieure à x_o. Une telle adsorption est à exclure dans le cas de la croissance des composés III-V à partir du bain fondu. Par contre, elle a pu intervenir lors de la croissance des halogénures cuivreux à partir de l'hydracide correspondant, ou lors de la formation des blendes naturelles. Pour interpréter les résultats expérimentaux que nous possédons sur ces derniers composés, nous avons calculé les valeurs de $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}}$ obtenues à partir de l'expression (II. 20). Les résultats sont groupés dans le tableau suivant.

TABLEAU IV. 6

Valeurs de $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}}$									
	CuCl			CuBr			CuI	ZnS	
$\varepsilon = \frac{E}{e}$	t = 25°C	t = 300°C	t = 422°C	t = 25°C	t = 400°C	t = 504°C	t = 25°C	t = 25°C	t = 1000°C
0, 50	0, 68	0, 79	0, 85	0, 65	0, 83	0, 85	0, 65	0, 68	0, 91
0, 88	0, 30	0, 53	0, 60	0, 27	0, 56	0, 62	0, 27	0, 30	0, 76
1, 00	0, 22	0, 46	0, 52	0, 19	0, 48	0, 54	0, 19	0, 21	0, 69
1, 50								0, 03	0, 44
2, 00								0, 00	0, 23

IV.2.6. Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux.

La simple considération géométrique des formes cristallines montre que seul le tétraèdre $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ se manifeste si le rapport des vitesses normales de croissance $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}} < 1/3$. Si ce rapport est supérieur à 1/3 le second tétraèdre apparaît. L'égalité de développement des deux tétraèdres complémentaires est obtenue pour un rapport $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}} = 1$.

En ce qui concerne les halogénures cuivreux, le tétraèdre $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ apparaît seul par cristallisation dans l'hydracide correspondant. Si on admet que la charge effective de ces composés se situe aux alentours de 0, 80e, on obtient une bonne correspondance avec les résultats numériques du tableau IV. 6. La sursaturation à laquelle les cristaux ont été obtenus n'a pas été déterminée. Il est donc très possible que, tout au moins en début de cristallisation, la croissance ait eu lieu par germination bidimensionnelle. Dans ce cas, une valeur de la charge effective inférieure à 0, 80e serait compatible avec les résultats expérimentaux.

Par sublimation, les cristaux du CuCl et CuBr ne présentent également que le tétraèdre $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$. Les résultats numériques figurant dans les tableaux IV. 3 et IV. 6, montrent que pour une température égale et inférieure de 100°C à la température de fusion (422°C pour CuCl et 504°C pour CuBr), les valeurs de $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}}$ restent supérieures à 0, 33. Là encore, le fait que la croissance ait pu s'opérer par germination bidimensionnelle peut expliquer l'absence de tétraèdre {1 1 1}.

La morphologie des cristaux de blendes naturelles observés par Kern et Monier (1955, 1956), ou de ceux qu'ils ont obtenus par sublimation, est explicable par la seule influence de la polarisation superficielle, si on admet que la charge effective est de l'ordre de 1, 50e. Les déterminations expérimentales conduisent à une valeur de 0, 50e à 0, 88e bien inférieure à celle indiquée. Le désaccord entre les résultats théoriques et expérimentaux, peut avoir deux origines 1) l'existence d'une charge atomique plus élevée dans la couche superficielle qu'à l'intérieur du cristal 2) l'influence des impuretés que contenaient les milieux de croissance.

Pour les composés III-V, on peut admettre que $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}} > 0, 33$, les deux tétraèdres $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ et {1 1 1} étant présents sur les cristaux de GaAs, InP, InAs et AlSb obtenus par Wolff, Keck et Broder (1954), et de GaAs obtenus par Ellis (1959). Les valeurs de $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}}$ obtenues avec les charges effectives déterminées par Hass et Henvis (1962), sont cependant trop proches

de 1 pour être en accord avec les résultats expérimentaux. Les différents résultats groupés dans les tableaux IV.4 et IV.5 montrent que ce rapport est très sensible à la charge effective. Ce désaccord peut donc être attribué, comme pour la blende, au fait que la charge des atomes situés dans la couche superficielle est supérieure à celle des atomes intérieurs. L'hypothèse de Gatos et Lavine (1960) suivant laquelle la rupture d'une liaison A-B, consécutive à la création des surfaces (1 1 1) et ($\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$), se ferait avec le gain de deux électrons de liaison pour l'atome B, pourrait être en faveur d'une augmentation de la charge des atomes qui sont liés tétraédriquement dans la dernière tranche superficielle.

Les résultats de Gatos, Moody et Lavine (1960) sur la croissance de germes de GaAs et InSb dans leur bain fondu, tendent également à prouver que $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}} < R_{\{111\}}$, une face cristalline étant toujours parfaite si sa vitesse normale de croissance est lente. L'influence de la polarisation des atomes superficiels peut ainsi expliquer la différence observée entre les cristaux ayant poussé suivant les directions [1 1 1] et [$\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$]. Le fait que cette différence n'est pas apparue au cours des expériences de Richards (1960) ne met pas en cause cette influence. En effet, dans ce dernier cas, la nécessité de former un germe exige une sursaturation supérieure à celle des expériences de Gatos, Moody et Lavine. Il est donc possible que la sursaturation ait été suffisamment élevée pour avoir entraîné, soit une loi de croissance linéaire, soit un mécanisme de croissance par fixation directe, des particules sur les faces cristallines. Mutaftschiev (1965) a montré que l'existence d'un tel mécanisme concevable lors de la croissance à partir du bain fondu, dépendait de la sursaturation.

IV.2.7. Cas de la chalcopyrite,

Les polarisabilités des atomes Zn, Cu et Fe étant semblables, l'anologie de structure qui existe entre la chalcopyrite et la blende permet de supposer que les rapports $R_{\{\bar{1}\bar{1}2\}}/R_{\{112\}}$ de la chalcopyrite, et $R_{\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{111\}}$ de la blende sont voisins. Les considérations faites sur la blende restent ainsi valables pour la chalcopyrite.

IV.3. INTERPRETATION DE LA MORPHOLOGIE DES CRISTAUX DU TYPE WURTZITE ETUDIES : ZnS, ZnO et BeO.

IV.3.1. Structure superficielle des faces cristallines.

A l'intérieur de la structure, chaque atome métallique A de coordonnées numériques (1/3, 1/3, 0) est entouré par quatre atomes métalloïdiques B dont les coordonnées sont (1/3, 2/3, 3/8). Trois de ces liaisons sont équivalentes. Leur répétition constitue les trois (P. B. C.) de direction <11.0>. Ces trois liaisons associées à la quatrième, dirigée suivant [0 0. 1], forment les six (P. B. C.) de direction <$\bar{1}$ 0. 1> et le (P. B. C.) de direction [0 0.1] (figure IV. 6). Les faces de type F déterminées par Kern et Monier (1956) sont les deux monoèdres (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$) parallèles à 3 (P. B. C.) <11.0>, les faces du prisme {1 $\bar{1}$ 0 0} parallèles aux 2 (P. B. C.) <11.0> et [0 0. 1] et les faces des pyramides {1 $\bar{1}$ 0 1} et {1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$} parallèles à 2 (P. B. C.) <$\bar{1}$0. 1>. Le monoèdre (0 0 0 $\bar{1}$) et la pyramide {1 $\bar{1}$ 0 1} plus développés que leurs complémentaires se terminent par les atomes les plus polarisables B, tandis que le monoèdre (0 0 0 1) et la pyramide {1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$} se terminent par les atomes

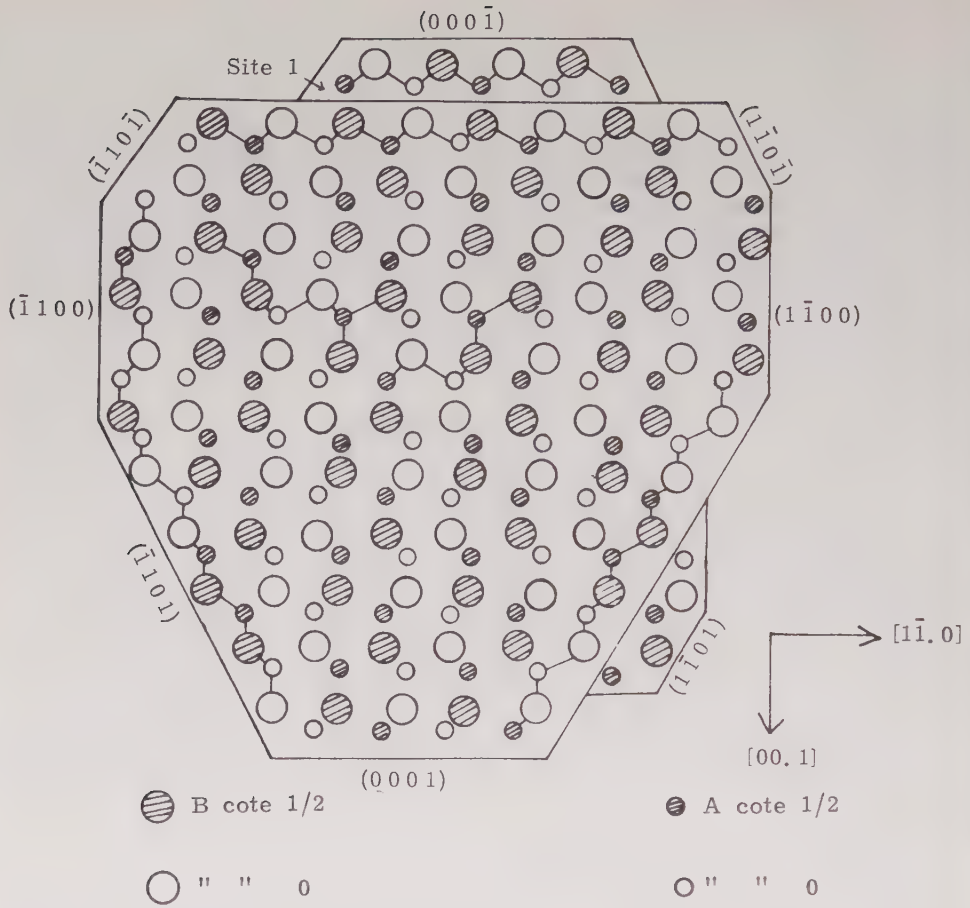


Figure IV. 6 - Projection suivant [11.0] d'une structure du type wurtzite. On a représenté la projection des (PBC) [10. 1] et [01. 1] dans la dernière tranche de ($\bar{1}$ 1 0 1), la projection des (PBC) [10. 0] et [01. 0] dans celle de (0 0 0 $\bar{1}$), et la projection du (PBC) [00. 1] dans celle de ($\bar{1}$ 1 0 0). Les deux autres (PBC) représentés sont ceux de direction [$\bar{1}\bar{1}$. 1] et [11. 1]. Le (PBC) [11. 0] normal au plan de projection relie les deux atomes A et B les plus proches dont la différence de cote est 1/2. On a également représenté un germe bidimensionnel situé sur (0 0 0 $\bar{1}$) et un germe bidimensionnel situé sur (1 $\bar{1}$ 0 1).

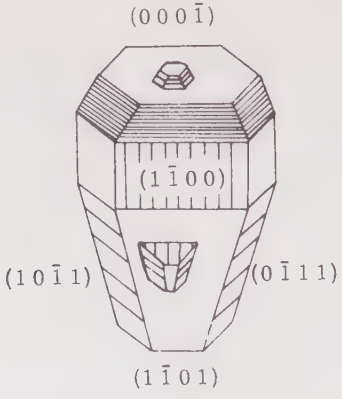


Figure IV. 7 - Cristal de wurtzite. Un germe bidimensionnel situé sur (0 0 0 $\bar{1}$) avec ses lisières parallèles aux faces de la pyramide {1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$}, ainsi qu'un germe situé sur la face (1 $\bar{1}$ 0 1) de la pyramide {1 $\bar{1}$ 0 1} avec ses lisières parallèles aux faces (1 0 $\bar{1}$ 1), (0 $\bar{1}$ 1 1), (0 0 0 1) et (1 $\bar{1}$ 0 0) sont représentées.

les moins polarisables A. Les faces de prisme présentent des atomes B et A. Les terminaisons statistiques de Hartman (1959) des monoèdres et des faces de pyramides sont indiquées sur la figure (IV. 8), pour les composés du type wurtzite dont les paramètres de la maille hexagonale sont dans un rapport $c/a = 2\sqrt{2/3} = 1,633$.

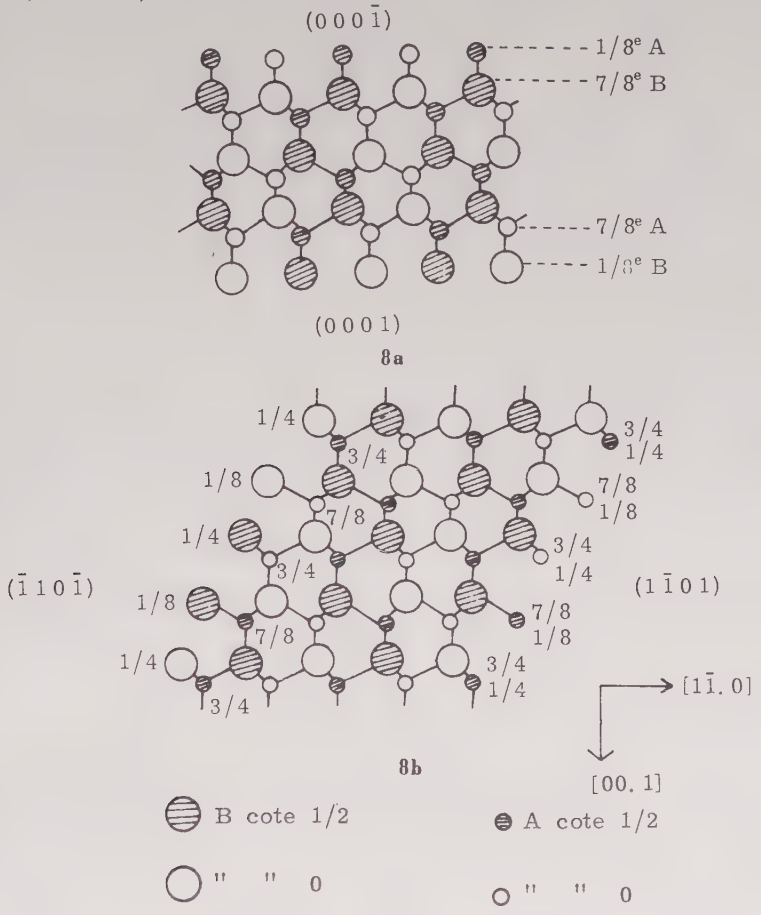


Figure IV. 8 - Projection suivant [11. 0] d'une structure du type wurtzite. 8a - Terminaisons statistiques de Hartman des monoèdres (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$). 8b - Terminaisons statistiques de Hartmann des faces ($\bar{1}$ 1 0 $\bar{1}$) et ($\bar{1}$ 1 0 1).

On peut considérer que la wurtzite ZnS (c/a = 1,636), l'oxyde de beryllium BeO (c/a = 1,629), et en première approximation la zincite ZnO (c/a = 1,602) et le séléniure de cadmium CdSe (c/a = 1,652) répondent à cette condition. Les tranches de (P. B. C.) parallèles aux faces du prisme n'ayant pas de moment dipolaire normal, aucune modification de la structure superficielle de ces faces n'est à envisager.

IV.3.2. Structure superficielle des lisières des germes bidimensionnels.

Les lisières des germes bidimensionnels situés sur le monoèdre (0 0 0 $\bar{1}$) auront la même structure superficielle que les faces des pyramides {1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$} (figures IV. 6 et IV. 7). Toute autre terminaison créerait, en surface des lisières, des sites de fixation pour les atomes A (site I figure IV. 6) qui correspondraient à des trous dans la surface des faces de type F, par exemple

dans ce cas, dans la couche superficielle des faces de la pyramide $\{1\ \bar{1}\ 0\ \bar{1}\}$. L'énergie de fixation serait supérieure à celle de demi-cristal.

Pour la même raison, 1) les lisières d'un germe bidimensionnel situé sur le monoèdre (0 0 0 1) auront la même structure superficielle que les faces de la pyramide $\{1\ \bar{1}\ 0\ 1\}$, 2) celles d'un germe bidimensionnel situé sur les faces de la pyramide $\{1\ \bar{1}\ 0\ 1\}$ auront la même structure superficielle que les faces de cette pyramide pour deux d'entre elles, et respectivement la même structure superficielle que le monoèdre (0 0 0 1) et que les faces du prisme $\{1\ \bar{1}\ 0\ 0\}$ pour les deux autres (figures IV. 6 et IV. 7). De la même manière, les structures superficielles des lisières d'un germe bidimensionnel situé sur une face de la pyramide $\{1\ \bar{1}\ 0\ \bar{1}\}$ seront celles des faces de cette pyramide pour deux d'entre elles et respectivement celles du monoèdre $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ et d'une face de prisme pour les deux autres.

IV.3.3. Energies de polarisation superficielle des faces cristallines.

- Monoèdres (0 0 0 1) et $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$.

Les terminaisons des monoèdres (0 0 0 1) et $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ sont respectivement identiques à celles des faces des tétraèdres $\{1\ 1\ 1\}$ et $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ des composés du type sphalérite. Les tranches de (P. B. C.) parallèles aux monoèdres sont semblables aux tranches de (P. B. C.) parallèles aux faces de tétraèdres . Le calcul du champ électrostatique en un site atomique superficiel s'effectue donc suivant la méthode indiquée au paragraphe IV.2.4. Dans le cas où c/a = 1,633, on obtient

$$\vec{\mathcal{E}}_r = \frac{\vec{\mathcal{E}}}{\left(1 + \frac{11,01\alpha}{a^3}\right)}$$

Pour $\vec{\mathcal{E}}$, on a trouvé les valeurs données dans le tableau IV. 7

TABLEAU IV. 7

Plans atomiques côté $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$	côté (0 0 0 1)	Fractions des sites occupés	côté $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ et (0 0 0 1) $\vec{\mathcal{E}}$	
A	B	1/8e	+ 2,854	$E/2a^2$
B	A	7/8e	+ 2,952	$E/2a^2$
A	B	1	− 0,717	$E/2a^2$
B	A	1	+ 0,110	$E/2a^2$
A	B	1	− 0,098	$E/2a^2$
B	A	1	+ 0,098	$E/2a^2$

Le sens positif est choisi suivant $[0\ 0.\ \bar{1}]$. Les plans atomiques sont classés en allant de la surface vers l'intérieur du cristal

Les valeurs de $\vec{\mathcal{E}}$ et de $\vec{\mathcal{E}}_r$ en un site atomique superficiel sont sensiblement les mêmes pour les faces $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ et (0 0 0 1) de la wurtzite que pour les faces $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ et $\{1\ 1\ 1\}$ de la blende.

Les composés du type wurtzite diffèrent cependant de ceux du type sphalérite par l'existence d'un champ en un site atomique intérieur au cristal. Ce champ dirigé suivant $<0\ 0.\ 1>$ a la valeur $0,098\ E/2a^2(1 + 11,03\alpha/a^3)$, ce qui pour la wurtzite équivaut à 10^6 volts/cm.

Les énergies de polarisation superficielle $\Delta\sigma(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ et $\Delta\sigma(0\ 0\ 0\ 1)$, ainsi que les énergies de dépolarisation $\Delta P(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ et $\Delta P(0\ 0\ 0\ 1)$ nécessaires à la diffusion d'une molécule AB sur les monoèdres ont été déterminées en fonction de $\varepsilon^2 = E^2/e^2$ pour la wurtzite ZnS, la bromellite BeO, la zincite ZnO et le séléniure de cadmium CdSe. Les résultats figurent dans le tableau IV.8.

TABLEAU IV. 8

Composés	$\Delta\sigma(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ ergs/cm^2	$\Delta\sigma(0\ 0\ 0\ 1)$ ergs/cm^2	$\Delta P(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ Kcal/mole	$\Delta P(0\ 0\ 0\ 1)$ Kcal/mole
ZnS	$-\ 104\ \varepsilon^2$	$-\ 54\ \varepsilon^2$	$1,87\ \varepsilon^2$	$0,94\ \varepsilon^2$
ZnO	$-\ 122\ \varepsilon^2$	$-\ 59\ \varepsilon^2$	$2,40\ \varepsilon^2$	$1,50\ \varepsilon^2$
BeO	$-\ 186\ \varepsilon^2$	$-\ 27\ \varepsilon^2$	$2,42\ \varepsilon^2$	$0,47\ \varepsilon^2$
CdSe	$-\ 107\ \varepsilon^2$	$-\ 83\ \varepsilon^2$	$1,90\ \varepsilon^2$	$1,49\ \varepsilon^2$

Les polarisabilités des atomes Zn, S, et O employées, sont celles utilisées par Kern et Monier (1955), soit, en 10^{-24} cm^3 : 0,5 pour Zn, 8,6 pour S et 3,1 pour O. Pour Be, la polarisabilité peut être considérée comme nulle. Pour CdSe, les polarisabilités ont été calculées à partir de l'équation de Lorenz-Lorentz, pour la raie D du sodium, ce qui a donné 2,1 pour Cd et 7,0 pour Se.

Pyramides $\{1\ \bar{1}\ 0\ 1\}$ et $\{1\ \bar{1}\ 0\ \bar{1}\}$.

Les terminaisons atomiques des faces $\{1\ \bar{1}\ 0\ 1\}$ et $\{1\ \bar{1}\ 0\ \bar{1}\}$ n'étant pas très différentes de celles des monoèdres $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ et $(0\ 0\ 0\ 1)$, on peut admettre en première approximation que

$$\Delta P_{\{1\bar{1}01\}} - \Delta P_{\{1\bar{1}0\bar{1}\}} \# \Delta P_{(000\bar{1})} - \Delta P_{(0001)} > 0$$

IV.3.4. Rapport des vitesses normales de croissance de deux faces opposées des composés du type wurtzite.

Monoèdres $(0\ 0\ 0\ 1)$ et $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$.

Des résultats qui figurent dans le tableau IV. 8, il découle que $x_{s(000\bar{1})} < x_{s(0001)}$. Les résultats expérimentaux dont nous faisons état au paragraphe IV. 1. 2. ne concernant que des cristaux naturels, ou ceux obtenus par croissance dans un milieu pouvant contenir des impuretés, on peut supposer que

$$x_{s(0001)} < x_o$$

Dans ce cas, la valeur de $R_{(000\bar{1})}/R_{(0001)}$ aux très faibles sursaturations s'exprimera par la relation

$$\frac{R_{(000\bar{1})}}{R_{(0001)}} = \left(\frac{x_{s(000\bar{1})}}{x_{s(0001)}}\right)^2$$

Son calcul conduit aux résultats mentionnés dans le t bleau IV. 9.

TABLEAU IV. 9

Valeurs de $R_{(000\bar{1})}/R_{(0001)}$								
	ZnS		ZnO		BeO		CdSe	
$\varepsilon = \frac{E}{e}$	t = 25°C	t = 1000°C	t = 25°C	t = 1800°C	t = 25°C	t = 700°C	t = 25°C	t = 1350°C
0, 50	0, 68	0, 91	-	-	-	-	0, 84	0, 97
0, 88	0, 30	0, 76	-	-	-	-	-	-
0, 90	-	-	0, 29	0, 87	-	-	-	-
1, 00	0, 21	0, 69	0, 22	0, 84	0, 20	0, 62	0, 50	0, 88
1, 50	0, 03	0, 44	0, 03	0, 69	0, 03	0, 33	0, 21	0, 76
2, 00	0, 00	0, 23	0, 00	0, 51	0, 00	0, 14	0, 00	0, 60

La charge effective de ZnO est de 0, 90e (Moss, 1959). Celles de CdSe et BeO ne sont pas connues. On peut cependant admettre, par comparaison de la différence entre les électronégativités des atomes Se et Cd d'une part, O et Be d'autre part, avec celles des atomes B et A des autres composés du type wurtzite, que cette charge est inférieure à e pour CdSe, et supérieure ou égale à e pour BeO. L'oxyde de beryllium est d'ailleurs reconnu comme étant le plus ionique des composés du type wurtzite.

Les températures de 1800°C, 700°C et 1350°C sont respectivement les températures de fusion de ZnO, du molybdate de lithium fondu (les cristaux de BeO auxquels nous nous référons ayant été obtenus par refroidissement d'une solution dans le molybdate de lithium fondu), et de CdSe.

Si, à forte sursaturation, la croissance se fait par germination bidimensionnelle, la valeur de $R_{(000\bar{1})}/R_{(0001)}$ sera inférieure à celle de $x_{s(000\bar{1})}/x_{s(0001)}$.

Les lisières des germes situés sur les monoèdres $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ et $(0\ 0\ 0\ 1)$ ayant respectivement la structure superficielle des faces $\{1\ \bar{1}\ 0\ \bar{1}\}$ et $\{1\ \bar{1}\ 0\ 1\}$, on aura en effet $A_{(0001)} < A_{(000\bar{1})}$.

Pyramides $\{1\ \bar{1}\ 0\ 1\}$ et $\{1\ \bar{1}\ 0\ \bar{1}\}$.

En première approximation, on peut admettre que

$$\frac{R_{\{1\bar{1}01\}}}{R_{\{1\bar{1}0\bar{1}\}}} \# \frac{R_{(000\bar{1})}}{R_{(0001)}} < 1$$

lorsque la croissance se fait par diffusion superficielle des particules cristallines vers les gradins d'une spirale.

Si la croissance se fait par germination bidimensionnelle, on aura $A_{\{1\bar{1}01\}} < A_{\{1\bar{1}0\bar{1}\}}$, et par conséquent

$$\frac{R_{\{1\bar{1}01\}}}{R_{\{1\bar{1}0\bar{1}\}}} > \frac{x_{s\{1\bar{1}01\}}}{x_{s\{1\bar{1}0\bar{1}\}}}$$

deux des lisières qui limitent un germe bidimensionnel ayant la même structure superficielle que la face de pyramide sur laquelle il est situé.

IV.3.5. Comparaison entre les résultat expérimentaux et théoriques.

En tenant compte de l'influence de la polarisation des atomes superficiels, on a obtenu, aux faibles sursaturations

$$\frac{R_{(000\bar{1})}}{R_{(0001)}} < 1 \quad \text{et} \quad \frac{R_{\{1\bar{1}01\}}}{R\{1\bar{1}0\bar{1}\}} < 1$$

le faciés pyramidal des cristaux conduit aux mêmes inégalités : les résultats théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Les résultats groupés dans le tableau IV. 9 montrent la double influence de la température et de la charge effective sur la valeur de ces rapports. Avec l'oxyde de beryllium, on obtient une bonne concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux. Avec les autres composés moins ioniques que BeO, cette concordance est moins satisfaisante. Ce désaccord peut, comme pour les cristaux du type sphalérite, être dû au fait que la charge atomique est plus élevée pour les atomes superficiels que pour les atomes intérieurs du cristal.

IV.4 CONCLUSION

Les résultats numériques montrent de façon certaine que la morphologie cristalline des composés du type sphalérite et wurtzite, est influencée par la polarisation des atomes superficiels, dans le sens prévu par Kern et Monier. Cependant, pour certains de ces composés, la concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux n'est pas satisfaisante dans la mesure où l'on admet que les atomes superficiels ont une charge identique à celle des atomes des couches profondes, ce qui ne doit pas être le cas.

Pour compléter ce travail, on a recherché d'autres exemples faisant ressortir à la fois le rôle de la polarisation des atomes superficiels, et celui de l'adsorption des particules étrangères, sur la valeur du rapport des vitesses normales de croissance de deux faces opposées, appartenant à deux formes complémentaires d'un cristal non centrosymétrique. Les résultats obtenus sont exposés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE V

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE COMPOSÉS NON CENTROSYMÉTRIQUES DE STRUCTURES DIVERSES

Les exemples suivants seront traités dans ce chapitre : hexaméthylénetétramine $(CH_2)_6N_4$, iodure de guanidine $C(NH_2)_3I$, sulfite de nickel hexahydraté $NiSO_3$, $6H_2O$,iodure de tétraéthylammonium $N(C_2H_5)_4I$ et bromure de tétrapropylammonium $N(C_3H_7)_4Br$.

V. 1. HEXAMETHYLENETETRAMINE $(CH_2)_6N_4$.

L'hexaméthylénetétramine cristallise dans l'hémièdrie tétraédrique du système cubique, groupe spatial I $\bar{4}$3m (Andresen 1957). Les (P. B. C.) sont formés par les liaisons de Van der Waals qui existent entre deux molécules voisines. Les faces de type F, déterminées par Hartman et Perdok (1955) sont celles de notation {1 1 0} et {1 0 0}. Selon Stranski (1949) et Honigmann (1958), la forme d'équilibre est constituée du rhombododécaèdre {1 1 0}, du cube {1 0 0} et des deux tétragonotritétraèdres complémentaires {2 1 1} et {$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$}.

Le rhombododécaèdre limite seul les cristaux que l'on fait croître à partir de vapeur. Les formes {1 0 0}, {2 1 1} et {$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$} n'apparaissent que si ces cristaux sont soumis à des oscillations de température, suivant la méthode utilisée par Honigmann et Stranski (1952). Elles ont également été obtenues par croissance d'un cristal sphérique (Honigmann 1958), entouré de sa vapeur sursaturée. Ces deux auteurs n'ont pas indiqué si les deux formes mérièdres complémentaires {2 1 1} et {$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$} présentaient ou non un développement équivalent. Ce point est cependant important car du fait que l'hexaméthylénetétramine ne possède pas une structure ionique, et que la polarisabilité des atomes constituant les molécules est faible, les énergies de polarisation des atomes superficiels peuvent être considérées comme négligeables pour toutes les faces cristallines. Par conséquent, en phase vapeur, aucune différence de développement ne doit exister entre {2 1 1} et {$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$}. Pour vérifier si effectivement il en était ainsi, nous avons repris (Cadoret et Monier 1960) les expériences de Honigmann et Stranski (1952).

La substance pulvérisée et desséchée a été introduite dans des tubes de verre cylindriques de 6 cm de long sur 4 à 5 mm de diamètre. Ces tubes, scellés sous un vide de 10^{-3} mm de mercure ont été placés dans un four cylindrique en laiton chauffé à 80°C. Leur partie supérieure était maintenue à une température différente, à l'aide d'un second four constitué par une gaine de cuivre dont la température, maintenue à 70°C jusqu'à l'apparition de germes, était ensuite portée à 78°C afin d'obtenir des cristaux séparés et sans

défauts de croissance. Au bout de 6 à 12 heures, la zone où se trouvaient les cristaux, limités par le rhombododécaèdre, était soumise à des oscillations régulières de température. De nombreuses expériences furent effectuées. Les meilleurs résultats ont été obtenus en faisant osciller la température de 79°C à 81°C pendant une à deux semaines.

Nous avons constaté de cette façon que *les tétragonotritétraèdres complémentaires* {2 1 1} et {$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$} *présentaient un égal développement* (photo V. 1.). Les notations ont été déterminées par des mesures au goniomètre à deux cercles. La qualité des images réfléchies par les faces {2 1 1} comme par leurs opposées {$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$} était bonne.

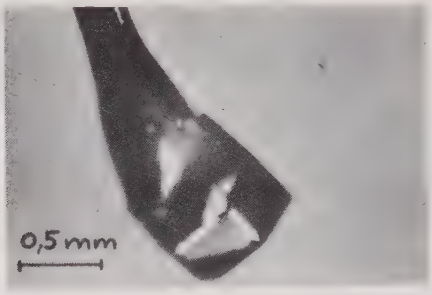


Photo V. 1 - Cristal de $(CH_2)_6N_4$ obtenu à partir de vapeur. On voit quatre faces du rhombododécaèdre, et deux faces, dont l'une est éclairée par réflexion, des deux tétragonotritétraèdres {2 1 1} et {2 $\bar{1}$ $\bar{1}$}.

V. 2. IODURE DE GUANIDINE $C(NH_2)_3I$

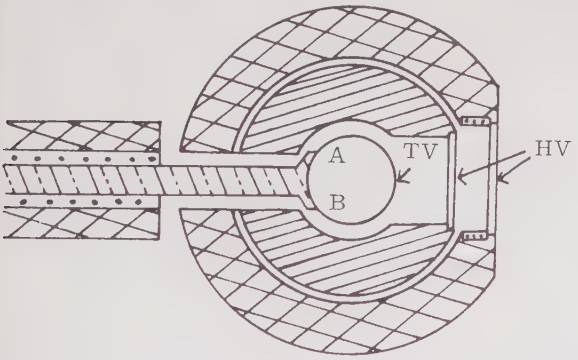
L'iodure de guanidine cristallise dans l'hémiédrie pyramidale du système hexagonal, groupe spatial P 6_3mc. W. Theilacker (1935) a déterminé les paramètres de la maille (a = 7,19 Å et c = 12,30 Å), et les positions atomiques.

Les seuls renseignements que nous possédions sur la morphologie des cristaux provenaient des résultats publiés par W. Theilacker (1935). Par refroidissement ou évaporation d'une solution saturée dans l'acétone, il obtenait des cristaux limités par les deux pyramides {1 0 $\bar{1}$ 1} et {1 0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}, l'une des pyramides {1 0 $\bar{1}$ 2} ou {1 0 $\bar{1}$ $\bar{2}$}, le prisme {1 0 $\bar{1}$ 0} et les deux hémibases. Par évaporation d'une solution saturée dans l'alcool éthylique les cristaux se présentaient sous la forme de minces tablettes hexagonales. Il a indiqué en outre l'existence d'un clivage parfait {0 0 0 1}, et d'un fort effet piézoélectrique par compression suivant <00.1>.

La différence observée entre le faciès des cristaux obtenus dans l'acétone et celui des cristaux apparus dans l'alcool éthylique, permettait de prévoir une influence du solvant sur la croissance cristalline de l'iodure de guanidine. Il convenait donc d'une part de distinguer cette influence de celle de la polarisation des atomes superficiels, d'autre part de préciser le rôle respectif de chacune d'elles sur la morphologie des cristaux. Dans ce but, nous avons recherché (Cadoret et Monier (1963)) les formes de croissance en phase vapeur et dans les solvants suivants : eau, alcool éthylique, alcool n-propylique, acétone et acétonitrile. La dispersion anomale des rayons X, le signe piézoélectrique et les figures de corrosion sur les hémibases ont permis d'orienter les pyramides par rapport à la structure.

V.2.1. Cristallisations à partir de la phase vapeur.

Pour étudier la croissance des cristaux d'iodure de guanidine à partir de sa vapeur, nous avons réalisé un montage analogue à celui décrit et utilisé par Honigmann (1954) et Honigmann et Heyer (1957). Il était constitué (figure V. 1), d'un thermostat cylindrique à bloc d'aluminium pouvant recevoir et chauffer à une température T_1, un tube de verre de 30 mm de diamètre et de 150 mm de long. Ce tube, dans lequel on plaçait préalablement la substance pulvérisée et desséchée, était scellé sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. Une partie de sa paroi était maintenue à une température T_2 différente de T_1, sur une surface de 2 à 3 cm^2, par l'intermédiaire d'une tige de cuivre aplatie à son extrémité et chauffée par un second thermostat cylindrique. Une ouverture circulaire de 20 mm de diamètre, percée dans la région équatoriale du bloc d'aluminium, laissait pénétrer cette tige. Une seconde ouverture circulaire de 30 mm de diamètre située vis à vis de la première, permettait d'observer la formation et la croissance des cristaux (pour T_2 inférieure à T_1), ou leur décroissance (pour T_2 supérieure à T_1). Un petit four annulaire, entourant cette ouverture, était porté à une température suffisante pour réduire les pertes de calories. La température T_1 était maintenue constante grâce à un relais galvanométrique à cellules photoélectriques associé à un relais à mercure, tous deux constituant un système régulateur dont dépendait l'ouverture et la fermeture du circuit électrique de chauffage correspondant. Ce relais galvanométrique était commandé par un thermocouple électrique BTE – CTE dont l'une des soudures était placée près de la résistance de chauffage, et l'autre dans une source froide. La constance de la température T_2 était assurée par un système identique. Les soudures du thermocouple de commande des relais utilisés étaient placées, l'une près de la résistance électrique du thermostat à bloc d'aluminium, l'autre en un point voisin de la résistance électrique du second thermostat. Ce montage permettait, soit de maintenir la différence de température $T_1 - T_2$ constante, soit de faire osciller la température T_2 de la valeur $T_1 + \Delta T$ à la valeur $T_1 - \Delta T$. Deux autres thermocouples électriques BTE – CTE étaient utilisés pour repérer la température T_1 et la différence de température $T_2 - T_1$.



TV : tube de verre.
AB : coupe de la paroi du tube de verre recouverte par l'extrémité de la tige de cuivre.
HV : hublots de verre.

Figure V. 1 - Appareil utilisé pour effectuer la croissance de $C(NH_2)_3I$ à partir de sa vapeur - coupe transversale médiane -

bloc cylindrique d'Aluminium

gaines isolantes

tige de cuivre

résistances électriques à spires normales au plan du dessin

les deux cercles situés entre le bloc d'Al et la gaine isolante représentent la résistance électrique à spires parallèles au plan du dessin qui est autour du bloc d'Al

De nombreux essais de cristallisation furent tentés avec des températures T_1 de sublimation de 80°C à 160°C, et des températures T_2 de condensation inférieures à T_1 de 30°C à 10°C en début de cristallisation, et de 3°C après l'apparition des germes. Une température T_1 inférieure à une valeur de l'ordre de 100°C ne conduisait pas à une germination observable. Une différence de température $T_1 - T_2$ supérieure à une valeur de l'ordre de 10°C provoquait une germination trop importante. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une température $T_1 \# 145$°C et une température $T_2 \# 135$°C en début de cristallisation, et $T_2 \# 140$°C après formation de germes.

Les cristaux apparus se présentaient sous la forme de minces tablettes hexagonales sans orientation privilégiée sur la paroi refroidie (photo V.2), lorsque la température de sublimation était inférieure à 150°C.

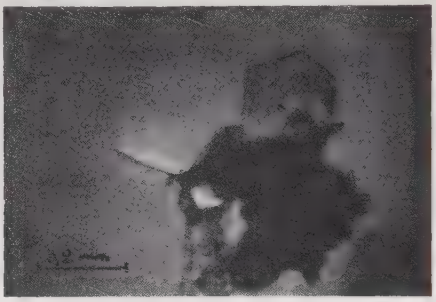


Photo V.2 - Cristaux tabulaires de $C(NH_2)_3I$ obtenus à partir de vapeur.

Pour une température de sublimation supérieure à 155°C, les cristaux avaient la forme d'aiguilles transparentes. Par examen au microscope polarisant, ils se révélaient être biaxes négatifs. La symétrie déterminée par mesures des angles interfaciaux au goniomètre à deux cercles est orthorhombique. Cette variété qui reste stable à l'air à température ordinaire serait une variété de haute température de l'iodure de guanidine. Elle a déjà été décelée lors d'une étude du spectre infrarouge des sels de guanidonium par Angell et Sheppard (1957).

Les tablettes hexagonales ont été soumises à des oscillations de température allant de quelques dixièmes à plusieurs degrés centigrades d'amplitude, selon les expériences. Quels qu'aient été l'amplitude des oscillations, et le temps pendant lequel les cristaux les subirent (jusqu'à quelques semaines), aucune modification de la forme de croissance tabulaire n'est intervenue. Les variations éventuelles des températures du système utilisé n'affectaient donc pas la morphologie cristalline.

En conclusion, *la forme de croissance de l'iodure de guanidine* (nous ne considérons que la variété hexagonale), *obtenue à partir de vapeur comprend les deux hémibases* (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$), *et le prisme* {1 0 $\bar{1}$ 0} *très peu développé*.

V.2.2. Cristallisations à partir de solutions.

La précipitation à partir de solutions faiblement sursaturées, dans l'un ou l'autre des solvants cités, a révélé, sur les premiers cristaux apparus, la présence des monoèdres (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$), du prisme {1 0 $\bar{1}$ 0}, et parfois de la pyramide {1 0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}. A partir de solutions fortement sursaturées, dans l'eau, l'alcool éthylique ou l'alcool n-propylique, les premiers cristaux obtenus étaient limités par la pyramide {1 0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} et l'hémibase (0 0 0 1). Dans l'acétone et l'acétonitrile la pyramide {1 0 $\bar{1}$ 1} accompagnait ces formes, son développement était d'autant plus important que la sursaturation initiale était plus forte. De nombreux cas de macle par mériédrie avec (0 0 0 1) comme plan de macle, chacun des individus ayant les formes indiquées ci-dessus, s'observaient dans les cristallisations aux plus fortes sursaturations à partir des deux derniers solvants. Une observation superficielle pouvait les faire passer pour des bipyramides (photo V. 3).

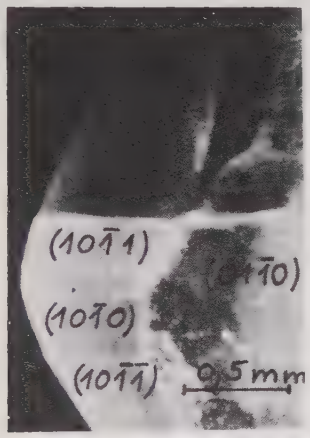


Photo V. 3 - Cristaux maclés de $C(NH_2)_3I$ obtenus dans l'acétone. L'un des individus apparaît plus sombre que l'autre.

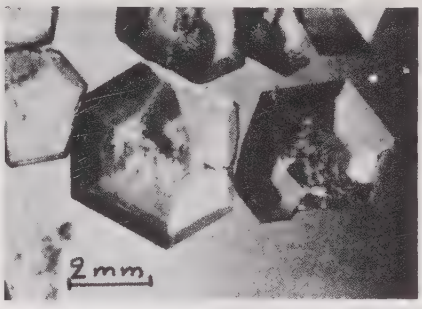


Photo V. 4 - Cristaux de $C(NH_2)_3I$ présentant les pyramides {1 0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}, {1 0 $\bar{1}$ $\bar{2}$}, {1 0 $\bar{1}$ $\bar{3}$}, et {1 0 $\bar{1}$ $\bar{4}$}.

La croissance lente de cristaux présentant l'une ou l'autre des formes indiquées, conduisait toujours à une réduction de {1 0 $\bar{1}$ 1}, puis de {1 0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}, et à un développement simultané du prisme et des bases, ceci, quel que soit le solvant. Si les cristaux initiaux étaient de très faible dimension, et la croissance très lente, on obtenait finalement des tablettes hexagonales formées essentiellement de (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$) et limitées par le prisme.

Les cristallisations étaient provoquées par refroidissement dans un thermostat, ou par évaporation en salle thermostatée des solutions saturées. Nous avons remarqué, dans ce dernier cas, qu'une légère augmentation de la température de la salle (due à l'arrivée de l'expérimentateur par exemple) entraînait une légère dissolution puis, après retour à la température initiale, une apparition des faces de la pyramide {1 0 $\bar{1}$ $\bar{2}$}. Nous avons placé un cristal présentant une association quelconque des formes apparues, soit {1 0 $\bar{1}$ 1}, {1 0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} et (0 0 0 1), soit {1 0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}, (0 0 0 1) avec ou sans {1 0 $\bar{1}$ 0}, soit {1 0 $\bar{1}$ 0}, (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$) etc..., dans une solution saturée préparée avec l'un quelconque des solvants utilisés. On l'a ensuite soumis à des oscillations régulières de température autour de la température d'équilibre solution-cristal.

Les amplitudes allaient de 2/10e à 5/10e de degré centigrade suivant les expériences. Les pyramides $\{1\ 0\ \bar{1}\ \bar{2}\}$, $\{1\ 0\ \bar{1}\ \bar{3}\}$ et $\{1\ 0\ \bar{1}\ \bar{4}\}$ apparaissaient toujours sur les cristaux (photo V. 4). Si les amplitudes des oscillations étaient faibles, ces trois nouvelles pyramides restaient peu développées. Pour les amplitudes les plus élevées, la base $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ arrivait à disparaître au bout de plusieurs jours, le prisme et la pyramide $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ se réduisaient, tandis que la pyramide $\{1\ 0\ \bar{1}\ \bar{4}\}$ se développait. Par ce procédé nous avons réussi à obtenir des cristaux limités uniquement par la pyramide $\{1\ 0\ \bar{1}\ \bar{4}\}$ et l'hémibase $(0\ 0\ 0\ 1)$.

L'identité des résultats obtenus en phase vapeur, et par croissance très lente d'un germe cristallin en solution, nous a amené à reconnaître les *hémibases et le prisme comme étant les formes de croissance de l'iodure de guanidine en milieu pur*. L'apparition des pyramides serait ainsi essentiellement due à une action des solvants. La présence de la pyramide $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ dans l'acétone et l'acétonitrile, dont les moments dipolaires, $\mu = 2,84.10^{-18}$D pour l'acétone et $\mu = 3,94.10^{-18}$D pour l'acétonitrile, sont plus élevés que ceux de l'eau $\mu = 1,84.10^{-18}$D et des alcools $\mu = 1,66.10^{-18}$D, laisse prévoir que l'influence d'un solvant sur la morphologie dépend de son moment dipolaire.

V.2.3. Orientation des formes mériédres par rapport à la structure.

Afin de savoir si l'hémibase la plus développée était ou non toujours la même sur les cristaux obtenus dans les différents solvants utilisés, et à des sursaturations variables, nous avons déterminé le signe piézoélectrique de l'axe $\vec{C}$, et la forme des figures de corrosion sur les deux hémibases, avec une solution de 80 ml d'acétone dans 100 ml de benzène.

Sur tous les cristaux examinés l'hémibase la plus développée se chargeait positivement, par compression suivant $<00.1>$. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un montage électrométrique. Les figures de corrosion étaient nettes et hexagonales sur l'hémibase la plus développée (photo V. 5), et sans forme géométrique définie sur son opposée (photo V. 6). Le temps d'attaque dans la solution indiquée était de 1 à 2 minutes.

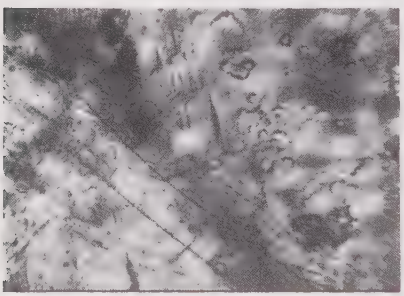


Photo V. 5 - $C(NH_2)_3I$ - Figures de corrosion obtenues sur le monoèdre $(0\ 0\ 0\ 1)$, le plus développé, avec une solution de 80 ml, d'acétone dans 100 ml. de benzène.

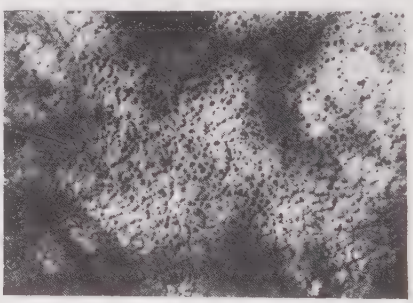


Photo V. 6 - $C(NH_2)_3I$ - Figures de corrosion obtenues sur le monoèdre $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$, le moins développé, avec une solution de 80 ml. d'acétone dans 100 ml. de benzène.

Quelle que soit la provenance des cristaux, l'hémibase la plus importante est donc toujours la même. Son orientation par rapport à la structure a été établie en utilisant la dispersion anomale des rayons X par l'iode, pour la radiation Kα du chrome. Les termes correctifs $\Delta f'$ et $\Delta f''$ ont été empruntés à la table de Dauben et Templeton (1955). Les facteurs de structure des taches (h k i l) qui présentaient sur les clichés une différence d'intensité avec leurs symétriques (h k i $\bar{l}$), ont été calculés à partir des coordonnées numériques suivantes : (0, 0, z) (0, 0, 1/2 + z) avec z = 0,030 et $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z\right)$, $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z\right)$ avec z = 0,090 pour les iodes ; $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z\right)$, $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z\right)$ avec z = 0,324 et z = 0,61 pour les carbones. Les clichés furent effectués par oscillation d'un cristal limité par le prisme hexagonal et les deux hémibases, autour de l'axe A_6. La comparaison entre les valeurs des intensités observées et calculées, groupées dans le tableau V. 1, nous a permis d'identifier le monoèdre qui se charge positivement par compression suivant l'axe <00. 1> comme étant celui de notation (0 0 0 1).

TABLEAU V. 1.

Taches (h k i l) considérées	$F^2_{c\ hkil}$	$\frac{F^2_{c\ hkil}}{F^2_{c\ hki\bar{l}}}$	$\frac{I_{o\ hkil}}{I_{o\ hki\bar{l}}}$	
			0_1	0_2
2 1 $\bar{3}$ 1	4 253	1,18	>1	<1
2 1 $\bar{3}$ $\bar{1}$	3 596			
4 0 $\bar{4}$ 1	4 421	1,35	>1	<1
4 0 $\bar{4}$ $\bar{1}$	3 263			
3 2 $\bar{5}$ 3	3 290	1,33	>1	<1
3 2 $\bar{5}$ $\bar{3}$	2 462			
4 0 $\bar{4}$ 2	3 294	1,09	>1	<1
4 0 $\bar{4}$ $\bar{2}$	3 015			
3 1 $\bar{4}$ 1	3 548	0,83	<1	>1
3 1 $\bar{4}$ $\bar{1}$	4 260			

F^2_c désigne les carrés des amplitudes calculées,
I_o les intensités observées, 0_1 et 0_2 correspondent respectivement aux cas où l'hémibase qui se charge positivement par compression suivant <00. 1> a été arbitrairement notée (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$).

Suivant les conventions internationales, le signe piézoélectrique de l'axe c, qui est celui déterminé par extension, est donc négatif dans la direction [00. 1] et positif dans la direction [00. $\bar{1}$].

Il apparaît ainsi que, quelle que soit la provenance des cristaux, *l'hémibase et les pyramides les plus développées sont respectivement celles de notation* (0 0 0 1) *et* {h 0 i $\bar{1}$}.

V. 3. SULFITE DE NICKEL HEXAHYDRATE $NiSO_3$, $6H_2O$

V.3.1. Résultats expérimentaux.

Le sulfite de nickel hexahydraté appartient au groupe spatial R_3 du système rhomboédrique (Klasens, Perdok et Terpstra, 1936). Les positions des atomes de nickel, de soufre et d'oxygène dans la maille rhomboédrique de paramètres a = 5,84 Å et α = 96°10' ont été déterminées par Grandjean, Weiss et Kern (1962).

Les cristaux obtenus par Klasens, Perdok et Terpstra (1936) (figures V. 2 et V. 3) par action du gaz sulfureux sur une suspension de carbonate de nickel dans l'eau, étaient limités par l'une des pyramides trigonales {1 0 0} ou {$\bar{1}$ 0 0}, et l'une des hémibases ($\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$) ou (1 1 1) bien développées, l'une des pyramides trigonales {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} ou {0 1 1} et les deux prismes trigonaux {1 $\bar{1}$ 0} et {1 0 $\bar{1}$} peu développés. Les deux prismes étaient toujours inégalement développés, montrant ainsi l'appartenance des cristaux à la classe 3 du système rhomboédrique. Les deux variétés énantiomorphes (figures V. 2 et V. 3) apparaissaient en grand nombre. De nombreuses macles de forme étoilée, dont les individus étaient symétriques par rapport à un centre accompagnaient ces cristaux. Les auteurs précisent n'avoir décelé aucune trace de polarisation rotatoire, par examen, au microscope polarisant, de lames de 1 mm d'épaisseur taillées normalement à l'axe ternaire.

En utilisant le même procédé de fabrication, Grandjean (1961) a observé les mêmes formes cristallines sans les prismes trigonaux. Selon cet auteur (communication privée) les cristaux étaient maclés à 90 % lorsque la solution de départ avait une concentration de 20 g de $NiCO_3$ pour 100 cc d'eau, et très peu maclés avec une concentration inférieure. Il a également constaté un fort effet piézoélectrique sur les cristaux soumis à une tension parallèle à l'axe ternaire (Grandjean 1961).

Afin de contrôler la sursaturation, nous avons tenté de faire cristalliser le sulfite de nickel hexahydraté par refroidissement de sa solution saturée dans l'eau. La très faible solubilité de ce sel à toute température (1 mole/ 555 moles d'eau) ne nous a pas permis d'aboutir à un résultat concluant. La méthode de préparation utilisée antérieurement a donc été reprise. Les solutions de sulfite dans l'eau additionnée d'anhydride sulfureux, étaient placées sous vide dans un dessicateur. Les premiers cristaux examinés après la précipitation présentaient les mêmes formes que celles indiquées par Klasens, Perdok et Terpstra (1936). Le développement de la pyramide trigonale {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} ou {0 1 1} était en général aussi important, tandis que celui des prismes trigonaux {1 $\bar{1}$ 0} et {1 0 $\bar{1}$} était plus faible que celui du monoèdre ($\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$) ou (1 1 1). (photo V. 7). Les deux variétés énantiomorphes étaient en nombre sensiblement égal. Au cours du retour à l'équilibre de la solution, cette pyramide et ces prismes se réduisaient (photo V. 8) jusqu'à disparaître parfois presque totalement quelques jours après l'apparition des premiers cristaux.

La concentration du carbonate de nickel dans les solutions, avant passage de l'anhydride sulfureux, ne semble pas modifier de façon systématique le faciès des cristaux. Nous avons cependant également remarqué que les macles n'existaient, que si cette concentration atteignait une valeur de l'ordre de 20 g de $NiCO_3$ par 100 cm^3 d'eau.

On peut admettre que la sursaturation des solutions de sulfite, maximum au moment de la précipitation, s'abaissait ensuite pour atteindre une

valeur minimum au bout des quelques jours correspondants à la période, au-delà de laquelle la taille des cristaux formés n'augmentait pratiquement plus. Les résultats expérimentaux observés permettent donc de supposer que 1) *l'apparition de la pyramide trigonale* {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} *ou* {0 1 1} *et des deux prismes trigonaux s'effectue à forte sursaturation sous l'action du solvant. 2) la forme de croissance en milieu pur,* déduite de celle obtenue par croissance à faible sursaturation dans les solutions utilisées, *est constituée de la pyramide* {1 0 0} *ou* {$\bar{1}$ 0 0} *et de l'hémibase* ($\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$) ou (1 1 1).

Photo V. 7 - Cristal de $NiSO_3$, $6H_2O$. On peut distinguer : l'hémibase ($\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$) qui est normale à l'axe A_3, deux faces de la pyramide {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} et deux faces de la pyramide {1 0 0}.

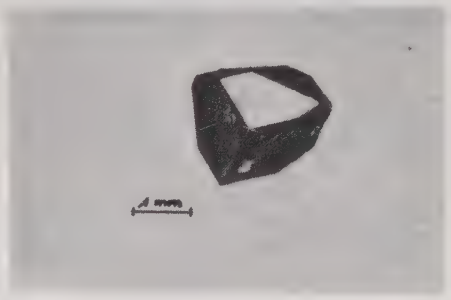


Photo V. 8 - Cristal de $NiSO_3$, $6H_2O$. On peut distinguer les trois faces de la pyramide {1 0 0}, et, par transparence, l'hémibase ($\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$) dont le développement est plus important que sur la photo V. 7.

V.3.2. Orientation des formes mériédres par rapport à la structure.

L'examen au microscope polarisant de lames taillées normalement à l'axe ternaire, avec une épaisseur de l'ordre de 1,5 mm, a révélé l'existence d'un pouvoir rotatoire, dont le sens a pu être relié à la morphologie cristalline. Il est en effet apparu que, la notation arbitraire ($\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$) étant choisie pour l'hémibase, des deux prismes trigonaux, celui de notation {1 $\bar{1}$ 0} était le plus développé sur les cristaux doués de pouvoir rotatoire droit (figure V. 2), et le moins développé sur les cristaux doués de pouvoir rotatoire gauche (figure V. 3).

La détermination du signe piézoélectrique et l'observation des figures de corrosion avec l'eau comme agent d'attaque, nous a permis de reconnaître que l'hémibase présente sur les cristaux à pouvoir rotatoire droit et gauche était toujours la même. Elle se chargeait négativement par compression des lames cristallines suivant l'axe ternaire. Après un temps d'attaque de dix minutes dans l'eau distillée, elle présentait des figures de corrosion limitées par une pyramide trigonale et une hémibase triangulaire plus ou moins développée (photo V. 9), tandis que sur la face opposée ces figures étaient constituées de petits triangles mal formés (photo V. 10). Les cotés et les sommets de ces triangles et hémibases triangulaires étaient symétriques, par rapport à un centre, des 3 arêtes de direction <1 $\bar{1}$ 0> qui limitaient les monoèdres (1 1 1) et ($\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$), et des 3 sommets formés par leur intersection. Pour effectuer les figures de corrosion dans les mêmes conditions, la face du monoèdre présente sur les cristaux a été polie comme celle du monoèdre taillé.

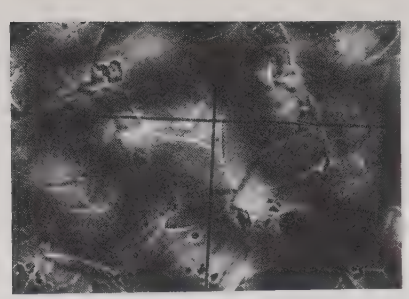


Photo V. 9 - $NiSO_3$, $6H_2O$ - Figures de corrosion obtenues après attaque de 10' dans l'eau distillée, sur l'hémibase ($\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$) qui apparaît généralement sur les cristaux.

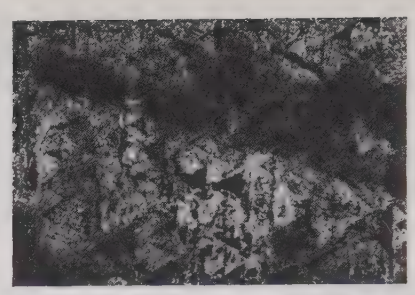


Photo V. 10 - $NiSO_3$, $6H_2O$ - Figures de corrosion obtenues après attaque de 10' dans l'eau distillée, sur l'hémibase (1 1 1) taillée. Cette hémibase n'apparaît jamais sur les cristaux.

Afin d'orienter les formes mérièdres par rapport à la structure, des clichés de cristal tournant ont été effectués sur un cristal de pouvoir rotatoire droit taillé en un cylindre de 0,3 mm d'épaisseur, dont l'axe de révolution était parallèle à l'axe ternaire autour duquel les oscillations ont été faites. La longueur d'onde des rayons X était celle de la raie K_α du cuivre. Les résultats sont groupés dans le tableau V. 2. L'hémibase qui se charge négativement par compression a été arbitrairement notée (1 1 1) pour indicer les taches des clichés.

Les facteurs de structure ont été calculés à partir des coordonnées numériques (x, y, z ; y, z, x et z, x, y) données par Grandjean, Weiss et Kern (1962) pour les atomes du cristal, ainsi qu'avec les coordonnées numériques ($\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$; $\bar{y}$, $\bar{z}$, $\bar{x}$ et $\bar{z}$, $\bar{x}$, $\bar{y}$) (x, z, y ; z, y, x et y, x, z) ($\bar{x}$, $\bar{z}$, $\bar{y}$; $\bar{z}$, $\bar{y}$, $\bar{x}$ et $\bar{y}$, $\bar{x}$, $\bar{z}$). Nous obtenions ainsi les 4 possibilités d'orientation de la structure par rapport aux formes cristallines dont les notations arbitraires choisies étaient (1 1 1) pour l'hémibase, {$\bar{1}$ 0 0} et {0 1 1} pour les deux pyramides trigonales, et {1 0 $\bar{1}$} pour le prisme le plus développé sur les cristaux droits . Les termes correctifs $\Delta f'$ et $\Delta f''$ dûs à la dispersion anomale des rayons X par les atomes Ni, S et O pour la raie Kα du cuivre ont été empruntés aux Tables internationales (1962). Les résultats figurent dans le tableau V. 3.

La concordance entre les valeurs des intensités observées et calculées est réalisée, lorsque les atomes ont les positions ($\bar{x}$, $\bar{z}$, $\bar{y}$; $\bar{z}$, $\bar{y}$, $\bar{x}$ et $\bar{y}$, $\bar{x}$, $\bar{z}$) par rapport au trièdre de référence, orienté de façon à ce que les formes cristallines aient les indices adoptés lors du dépouillement des clichés.

Si le trièdre de référence est orienté de façon à ce que les atomes aient les positions (x, y, z ; y, z, x et z, x, y) données par Grandjean, Weiss et Kern, les indices des formes cristallines seront ($\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$) pour l'hémibase, {1 0 0} et {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} pour les deux pyramides trigonales et {1 $\bar{1}$ 0} pour le prisme le plus développé, ceci pour les cristaux droits et gauches. C'est le système de notation que nous adopterons par la suite.

Il faut également remarquer que, si le trièdre de référence est orienté par rapport à un cristal droit, les notations des prismes les plus développés et les positions atomiques, par rapport à ce trièdre, seront différentes pour les cristaux droits et gauches (figures V. 2 et V. 3).

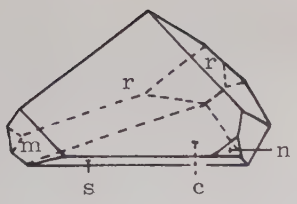


Figure V.2 - Cristal de $NiSO_3$, $6H_2O$ doué de pouvoir rotatoire droit.

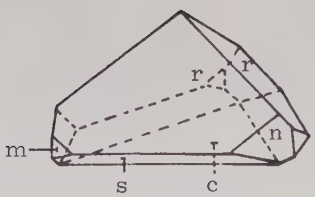


Figure V.3 - Cristal de $NiSO_3$, $6H_2O$ doué de pouvoir rotatoire gauche.

Les formes cristallines ont pour notation, c : $\{\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}\}$; r : $\{1\,0\,0\}$; s : $\{0\,\bar{1}\,\bar{1}\}$; m : $\{1\,\bar{1}\,0\}$ et n : $\{1\,0\,\bar{1}\}$ par rapport à la maille rhomboédrique, les positions atomiques choisies pour le cristal droit étant celles (x, y, z ; y, z, x et z, x, y) données par Grandjean, Weiss et Kern (1962). Pour le cristal gauche, les positions atomiques sont alors symétriques (x, z, y ; z, y, x, et y, x, z) des précédentes.

Les conclusions précédentes ont également été vérifiées par des clichés de cristal tournant effectués sur un cristal à pouvoir rotatoire gauche.

TABLEAU V.2.

Intensités relatives observées sur les clichés			
Notation (h k l) des taches	$\frac{I_{hkl}}{I_{h'k'l'}}$ avec $h+k+l=L>0$ / avec $h'+k'+l'=-L<0$	Valeur de $I_{hkl} - I_{h'k'l'}$	oscillations effectuées
$4\bar{3}2$ $2\bar{5}0$	< 1	très élevée	30°
$5\bar{2}0$ $3\bar{4}\bar{2}$	< 1	élevée	30°
$50\bar{2}$ $3\bar{2}\bar{4}$	> 1	très élevée	30°
$42\bar{3}$ $20\bar{5}$	> 1	élevée	30°
$4\bar{3}2 + 5\bar{2}0 + 50\bar{2} + 42\bar{3}$ $2\bar{5}0 + 3\bar{4}\bar{2} + 3\bar{2}\bar{4} + 20\bar{5}$	> 1	faible	360°
$41\bar{2}$ $2\bar{1}\bar{4}$	> 1	très élevée	30°
$4\bar{2}1$ $2\bar{4}\bar{1}$	< 1	très élevée	30°
$41\bar{2} + 4\bar{2}1$ $2\bar{1}\bar{4} + 2\bar{4}\bar{1}$	> 1	faible	360°
$4\bar{2}0$ $2\bar{4}0$	< 1	élevée	30°
$40\bar{2}$ $20\bar{4}$	> 1	élevée	30°
$4\bar{2}0 + 40\bar{2}$ $2\bar{4}0 + 20\bar{4}$	1	nulle	360°

TABLEAU V. 3.

Notation (h k l)	Coordonnées x, y, z, et équivalentes		Coordonnées $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$, et équivalentes		Coordonnées x, z, y, et équivalentes		Coordonnées $\bar{x}, \bar{z}, \bar{y}$, et équivalentes	
	F^2_{hkl} et h'k'l'	$\frac{F^2_{hkl}}{F^2_{h'k'l'}}$	F^2_{hkl} et h'k'l'	$\frac{F^2_{hkl}}{F^2_{h'k'l'}}$	F^2_{hkl} et h'k'l'	$\frac{F^2_{hkl}}{F^2_{h'k'l'}}$	F^2_{hkl} et h'k'l'	$\frac{F^2_{hkl}}{F^2_{h'k'l'}}$
$4\bar{3}2$ $2\bar{5}0$	61,2 31,9	1,92	65,5 29,3	2,24	16,6 87,1	0,19	17,2 86,4	0,20
$5\bar{2}0$ $34\bar{2}$	86,4 17,2	5,02	87,1 16,6	5,26	29,3 65,5	0,45	31,9 61,2	0,52
$50\bar{2}$ $3\bar{2}4$	29,3 65,5	0,45	31,9 61,2	0,52	86,4 17,2	5,02	87,1 16,6	5,26
$42\bar{3}$ $20\bar{5}$	16,6 87,1	0,19	17,2 86,4	0,20	61,2 31,9	1,92	65,5 29,3	2,24
$4\bar{3}2 + 5\bar{2}0 + 50\bar{2} + 42\bar{3}$ $2\bar{5}0 + 34\bar{2} + 3\bar{2}4 + 20\bar{5}$	193,5 201,7	0,96	201,7 193,5	1,04	193,5 201,7	0,96	201,7 193,5	1,04
$41\bar{2}$ $2\bar{1}4$	41,5 288,5	0,14	46,7 283,6	0,16	283,6 46,7	6,07	288,5 41,5	6,95
$4\bar{2}1$ $24\bar{1}$	283,6 46,7	6,07	288,5 41,5	6,95	41,5 288,5	0,14	46,7 283,6	0,16
$41\bar{2} + 4\bar{2}1$ $2\bar{1}4 + 24\bar{1}$	325,1 335,2	0,97	335,2 325,1	1,03	325,1 335,2	0,97	335,2 325,1	1,03
$4\bar{2}0$ $24\bar{0}$	6 495 3 689	1,76	6 494 3 630	1,79	3 630 6 494	0,56	3 689 6 495	0,57
$40\bar{2}$ $20\bar{4}$	3 630 6 494	0,56	3 689 6 495	0,57	6 495 3 689	1,76	6 494 3 630	1,79
$4\bar{2}0 + 40\bar{2}$ $24\bar{0} + 20\bar{4}$	10125 10183	0,994	10183 10125	1,006	10125 10183	0,994	10183 10125	1,006

V. 4. IODURE DE TETRAETHYLAMMONIUM $N(C_2H_5)_4I$

L'iodure de tétraéthylammonium cristallise dans la tétartoédrie du système quadratique, groupe spatial $I\bar{4}$. Wait et Powel (1958) ont déterminé les paramètres de la maille a = b = 8,87 Å c = 6,95 Å, les positions des iodes et des azotes, et les coordonnées x et y des atomes de carbone C_1 et C_2 des groupements CH_2 et CH_3. A partir des valeurs généralement admises pour le rayon ionique de I^- (2,16 Å), les rayons de Van der Waals (2,00 Å) et covalents (0,77 Å) des groupements CH_3 et CH_2, et le rayon covalent de N (0,70 Å), nous avons calculé la troisième coordonnée z de C_1 et C_2. Les valeurs obtenues figurent avec celles des autres positions dans le tableau V. 4

TABLEAU V. 4.

	x	y	z
I	0	0	0
N	+ 1/2	0	+ 1/4
C_1	+ 0,367	+ 0,048	+ 0,367
C_2	+ 0,442	+ 0,190	- 0,025

Par cristallisation dans l'alcool éthylique, Slavik (1885) observait des cristaux limités par les tétraèdres {0 1 1} et {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} inégalement développés, parfois accompagnés des prismes {1 0 0} et {1 1 0} très peu développés. Wagner (1907) observait les mêmes formes, sans le prisme {1 0 0}, en utilisant l'eau comme solvant.

Les premiers essais de cristallisations que nous avons effectués par évaporation de solutions dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'acétonitrile permettaient de remarquer que l'importance du tétraèdre le moins développé variait avec la sursaturation et les solvants utilisés (Cadoret et Monier (1965)). La présence constante et en général unique des deux tétraèdres {0 1 1} et {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} laissait supposer que les faces de ces tétraèdres étaient les seules de type F. L'iodure de tétraéthylammonium nous apparaissait comme étant le premier composé rencontré sur lequel nous pourrions provoquer l'inversion du faciès, prévue au paragraphe II. 2. 2., par action du solvant à forte sursaturation. Afin d'obtenir cette inversion et de préciser les conditions de son obtention, nous avons réalisé les cristallisations par refroidissement des solutions. Les courbes de solubilité nous ont permis de déterminer les sursaturations correspondant à chaque expérience. Elles ont été tracées à partir des valeurs, groupées dans le tableau V. 5, qui résultent des mesures que nous avons effectuées.

TABLEAU V. 5.

Températures	Poids de $N(C_2H_5)_4I$ pour 100 g de solution			
	eau	alcool méthylique	alcool éthylique	acétonitrile
25°C	31, 93 g	12, 30 g	1, 25 g	4, 29 g
22, 1°C	29, 80 g	11, 00 g	1, 05 g	4, 09 g
20, 2°C	28, 55 g	10, 30 g	0, 93 g	3, 98 g
17, 1°C	26, 21 g	9, 22 g	0, 79 g	3, 76 g
13, 2°C	23, 40 g	7, 93 g	0, 70 g	3, 50 g
10, 1°C	21, 31 g	7, 08 g	0, 64 g	3, 31 g

V.4.1. Variation du développement relatif des deux tétraèdres {011} et {0$\bar{1}\bar{1}$} en fonction de la sursaturation, et des solvants utilisés.

A des sursaturations relatives $\gamma < 0, 10$, les cristaux qui précipitaient à partir de solutions dans l'eau étaient limités par les deux tétraèdres {0 1 1} et {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} inégalement développés. La modification peu importante de ces formes au cours du retour à l'équilibre des solutions s'effectuait dans le sens d'une réduction du plus petit tétraèdre. Le plus important se chargeait positivement par compression. A des sursaturations relatives $\gamma > 0, 15$, de nombreux petits cristaux présentant un seul tétraèdre précipitaient. Leur croissance rapide entraînait l'apparition de nombreux défauts et inclusions, ce qui rendait impossible la détermination du signe piézoèlectrique. En fin de précipitation, de nombreux cristaux étaient limités par les deux tétraèdres complémentaires à peu près également développés (Photo V. 11). Sur plusieurs d'entre eux, le tétraèdre le plus développé se chargeant négativement par compression, apparaissait comme étant le complémentaire de celui qui avait la plus grande importance sur les cristaux obtenus aux sursaturations $\gamma < 0, 10$.

Dans l'alcool méthylique, les résultats expérimentaux étaient semblables à ceux que l'on vient de décrire. L'inversion du développement des tétraèdres

se produisait pour des sursaturations γ voisines ou légèrement supérieures à celles observées dans l'eau.

La faible solubilité du sel dans l'alcool éthylique (tableau V. 4) ne nous a pas permis de mesurer de façon précise la sursaturation à partir de laquelle l'inversion du faciès s'effectuait. Nous savons simplement que pour $\gamma > 0,55$, elle était réalisée.

Dans l'acétonitrile, les développements relatifs des tétraèdres s'inversaient à partir de sursaturations γ de l'ordre de 0,04 à 0,05 beaucoup plus faibles que dans le cas de l'eau et des alcools méthylique et éthylique.

Les prismes {1 0 0} et {1 1 0} n'ont jamais été observés sur les cristaux obtenus par refroidissement des solutions, dans les solvants utilisés. Leur apparition était immédiate sur un cristal dont les arêtes avaient été arrondies, sous l'influence d'une légère augmentation de la température. Leur présence sur les individus obtenus par évaporation était probablement due à de petites oscillations de température.

V.4.2. Forme de croissance aux trés faibles sursaturations.

La méthode utilisée est celle de la croissance d'un germe cristallin placé dans une solution, refroidie à une température très légèrement inférieure à celle de saturation. Dans l'eau, la croissance d'un germe à une sursaturation $\gamma < 0,005$ a été suivie pendant 2 à 3 semaines. Que le germe initial présentât les deux tétraèdres également développés, ou le tétraèdre de faible sursaturation (qui se charge positivement par compression) beaucoup plus développé, les faciès des cristaux en fin d'expérience étaient identiques. Ils présentaient essentiellement le tétraèdre de faible sursaturation (photo V. 12), toujours accompagné cependant de son complémentaire réduit à des dimensions très faibles. Une élévation de la sursaturation à $\gamma = 0,02$ provoquait une augmentation relativement importante de ce dernier (photo V. 13). Cette augmentation était ensuite moins sensible si l'on passait à une sursaturation $\gamma = 0,06$ (photo V. 14).

Dans l'alcool méthylique et dans l'acétonitrile, les expériences n'ont pas pu être conduites avec autant de précision. Nous avons cependant réussi à réduire le tétraèdre de forte sursaturation à des dimensions très petites.

Dans l'alcool éthylique, la faible solubilité du sel ne nous a pas permis d'aboutir à un résultat concluant.

V.4.3. Conclusion.

Ces expériences montrent 1) que si les deux tétraèdres restent présents à très faible sursaturation, l'un d'eux est très largement prédominant 2) qu'une augmentation de plus en plus importante de la sursaturation accroît les dimensions de son complémentaire jusqu'à son égalité de développement, puis sa prédominance, et enfin sa présence exclusive. D'autre part, l'évolution morphologique en fonction de la sursaturation s'effectue plus rapidement dans l'acétonitrile de moment dipolaire élevé ($\mu = 3,94.10^{-18}$ D), que dans les autres solvants de moments dipolaires faibles ($\mu = 1,84.10^{-18}$ D pour l'eau, $\mu = 1,68.10^{-18}$ D pour les alcools). Mais, quelle que soit la solution, *le tétraèdre le plus développé à faible sursaturation est toujours celui qui se charge positivement par compression*, tandis que *celui qui prédomine à forte sursaturation se charge négativement par compression.*

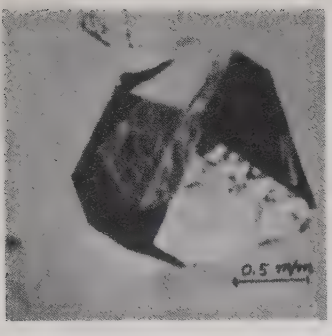


Photo V. 11 - Tétraèdres {0 1 1} et {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} de $N(C_2H_5)_4I$ avec un développement à peu près égal. Le cristal repose sur un plan sensiblement normal à l'axe $\bar{A}_4$.

Photo V. 12 - Tétraèdre {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} obtenu dans l'eau par croissance à $\gamma < 0,005$ d'un germe de $N(C_2H_5)_4I$. Le tétraèdre complémentaire n'est pas complètement disparu. L'une de ses faces (à gauche) apparaît comme un petit triangle blanc.

Photo V. 13 - Tétraèdres {0 1 1} et {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} obtenus dans l'eau par croissance à $\gamma = 0,02$ d'un germe de $N(C_2H_5)_4I$. Le cristal repose sur une face de tétraèdre {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}. La face opposée qui appartient au tétraèdre {0 1 1}, apparaît partiellement comme un triangle blanc. Elle s'étend à gauche jusqu'à la limite du cristal.

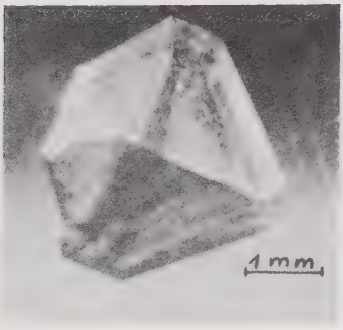


Photo V. 14 - Tétraèdres {0 1 1} et {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} obtenus dans l'eau par croissance à $\gamma = 0,06$ d'un germe de $N(C_2H_5)_4I$. Le tétraèdre le plus développé est toujours {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}.

V.4.4. Orientation du tétraèdre de faible sursaturation par rapport à la structure.

Les clichés furent effectués en faisant osciller un cristal taillé en un cylindre de 0,4 mm d'épaisseur autour de son axe $\bar{A}_4$. Les amplitudes des oscillations étaient déterminées de manière à ce que les taches h k l et $\bar{h}$ k l ou h k l et k h l se recouvrent. Ce recouvrement était nécessaire du fait que l'orientation du trièdre de référence par rapport aux tétraèdres, dont la symétrie d'orientation $\bar{4}2$ m est supérieure à celle de la structure $\bar{4}$, ne permettait pas de répérer une tache h k l par rapport aux taches $\bar{h}$ k l ou k h l. La longueur d'onde utilisée était celle de la raie Kα du chrome. Les calculs des facteurs de structure ont été faits à partir des coordonnées numériques données dans le tableau V. 4. Les termes correctifs de dispersion ont été empruntés aux Tables Internationales (1962). Les résultats des intensités observées et calculées figurent dans le tableau V. 6.

TABLEAU V. 6.

Indices h k l des taches	I_c pour 1 > 0 et 1 < 0	$\frac{I_c \text{ pour } 1 > 0}{I_c \text{ pour } 1 < 0}$	$\frac{I_o \text{ pour } 1 > 0}{I_o \text{ pour } 1 < 0}$	
			0_1	0_2
161 + $\bar{1}$61	4 933	0,81	< 1	> 1
16$\bar{1}$ + $\bar{1}$6$\bar{1}$	6 058			
$\bar{3}$61 + $\bar{6}$31	8 097	1,19	> 1	< 1
$\bar{3}$6$\bar{1}$ + $\bar{6}$3$\bar{1}$	6 831			
361 + $\bar{3}$61	6 858	0,85	< 1	> 1
36$\bar{1}$ + $\bar{3}$6$\bar{1}$	8 070			
271 + $\bar{2}$71	6 351	1,25	> 1	< 1
27$\bar{1}$ + $\bar{2}$7$\bar{1}$	5 096			
$\bar{2}$71 + $\bar{7}$21	5 184	0,83	< 1	> 1
$\bar{2}$7$\bar{1}$ + $\bar{7}$2$\bar{1}$	6 263			

I_o et I_c désignent les intensités observées et calculées. 0_1 et 0_2 correspondent aux valeurs observées en choisissant respectivement les notations {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} et {0 1 1} pour le tétraètre de faible sursaturation.

La comparaison entre les valeurs des intensités observées et calculées conduit à noter le tétraèdre de faible sursaturation {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} lorsque les positions atomiques choisies sont celles du tableau V. 4.

V. 5. BROMURE DE TETRA PROPYL AMMONIUM $N(C_3H_7)_4Br$

Le groupe spatial $I\bar{4}$, les paramètres de la maille, a = 8,24 Å c = 10,92 Å et les positions atomiques ont été déterminés par Zalkin (1957). Ce composé présente plusieurs analogies avec l'iodure de tétraèthylammonium : même groupe spatial, même position des atomes d'azote et des anions dans la maille, présence des deux tétraèdres {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} et {0 1 1} sur les cristaux. Il était donc intéressant d'étudier la morphologie des cristaux obtenus à partir de solutions en fonction de la sursaturation. Cette étude a été effectuée par Rousseau (1964) dans les solvants suivants : alcool éthylique, acétone, nitro-benzène, acétate d'éthyle et dichloroéthane (1. 2).

A très forte sursaturation dans l'alcool éthylique et le dichloroéthane, les deux tétraèdres {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} et {0 1 1} très inégalement développés, parfois accompagnés du prisme {1 0 0} peu développé, apparaissaient sur les cristaux. Par abaissement de la sursaturation, l'égalité puis l'inversion du développement de ces tétraèdres ainsi que la disparition du prisme {1 0 0} se produisaient. Le tétraèdre de faible sursaturation se chargeait positivement par compression.

Dans l'acétone et le nitrobenzène, l'évolution du faciès cristallin avec la sursaturation différait de celle que nous venons de décrire par l'apparition à forte sursaturation de monoèdres (0 0 1) et (0 0 $\bar{1}$).

La faible solubilité du sel dans l'acétate d'éthyle n'a pas permis de faire une étude de la morphologie en fonction de la sursaturation. Des observations de Rousseau (1964), il résulte cependant que le prisme {1 0 0} était très développé, tandis que les tétraèdres {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} et {0 1 1} l'étaient peu.

Il faut également noter que des oscillations de température des solutions entraînaient l'apparition de l'un des tétraèdres {1 1 2} ou {$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{2}$} et du prisme {1 1 0}, le développement de ces formes restant cependant toujours faible.

La croissance lente d'un germe cristallin dans le dichloroéthane (1. 2) conduisait toujours à des cristaux limités par les deux tétraèdres {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} et {0 1 1}, inégalement développés. Le moins important, qui se chargeait négativement par compression, restait cependant bien développé.

En conclusion, ces résultats expérimentaux montrent que 1) le tétraèdre {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} ou {0 1 1} qui se charge positivement par compression, et son complémentaire, moins développé, limitent, à l'exclusion de toute autre forme, les cristaux obtenus à faible sursaturation 2) à forte sursaturation, le tétraèdre qui se charge négativement par compression apparaît seul ou accompagné de son complémentaire, du prisme {1 0 0} et parfois des monoèdres (0 0 1) et (0 0 $\bar{1}$), suivant le degré de sursaturation et le solvant utilisé.

L'orientation des formes mérièdres par rapport à la structure, déterminée par Rousseau (1964) en utilisant le rayonnement Kα du molybdène, conduit à noter le tétraèdre de faible sursaturation {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} si l'on choisit les coordonnées numériques (0, 0, 0) pour Br et (1/2, 0, 1/4) pour N.

CHAPITRE VI

INTERPRÉTATION DE LA MORPHOLOGIE DES CRISTAUX DE $C(NH_2)_3I$, $NiSO_3$, $6H_2O$, $N(C_2H_5)_4I$, $N(C_3H_7)_4Br$

VI. 1. IODURE DE GUANIDINE $C(NH_2)_3I$

VI.1.1. Structure superficielle des faces cristallines de type F.

Les positions atomiques déterminées par Theilacker (1935) ont été déjà données dans le chapitre V à propos de la notation absolue des faces cristallines, elles sont groupées dans le tableau VI. 1.

TABLEAU VI. 1

Iodes	Carbones
$I_1(0, 0, z)\ \left(0, 0, z + \frac{1}{2}\right)\ z = 0,090$	$C_1\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z\right)\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z + \frac{1}{2}\right) z = 0,110$
$I_2\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z\right)\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z + \frac{1}{2}\right)\ z = 0,410$	$C_2\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z\right)\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z + \frac{1}{2}\right) z = 0,324$

La structure a été représentée sur les figures (VI. 1) et (VI. 2) par ses projections sur les plans (0 0 0 1) et (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) respectivement perpendiculaires aux directions [00. 1] et [10. 0]. Les ions $C(NH_2)_3^+$ y sont repérés, comme dans le tableau précédent, par les carbones. Cette simplification de représentation des cations sera adoptée dans l'étude de la structure par la méthode de Hartman et Perdok. Elle se justifie par le fait que les carbones sont situés au centre de gravité de ces ions dont la symétrie est C_3v (Angell et Sheppard, 1957).

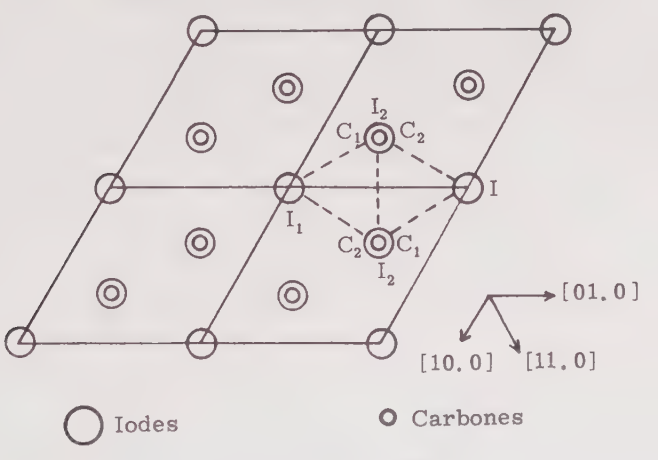


Figure VI. 1 - Projection de la structure de $C(NH_2)_3I$ sur (0 0 0 1). Un (PBC) de direction [00. 1] vu en bout est représenté en traits discontinus.

Les liaisions ioniques les plus intenses de la structure, et l'entourage immédiat des anions I_1 et I_2 en cations C_1 et C_2 figurent dans le tableau VI. 2.

TABLEAU VI. 2.

$I_1(0, 0, z)$ avec $z = 0,090$			$I_2(2/3, 1/3, z)$ avec $z = 0,410$		
atomes	cotes z	distances	atomes	cotes z	distances
3 C_1	0,110	4,16 Å	1 C_1	0,110	3,69 Å
3 C_2	- 0,176	5,29 Å	3 C_2	0,324	4,28 Å
3 C_2	0,324	5,33 Å	3 C_1	0,610	4,83 Å

Parallèlement aux hémibases, la structure peut être divisée en tranches contenant chacune trois (P. B. C.) de direction [10. 0], [01. 0], et [11. 0] (figure VI. 2). Dans chacun de ces (P. B. C.) les ions sont reliés entre eux par les liaisons $I_1 - C_1 = 4,16$ Å, $C_1 - I_2 = 4,83$ Å, $I_2 - C_2 = 4,28$ Å et $C_2 - I_1 = 5,29$ Å

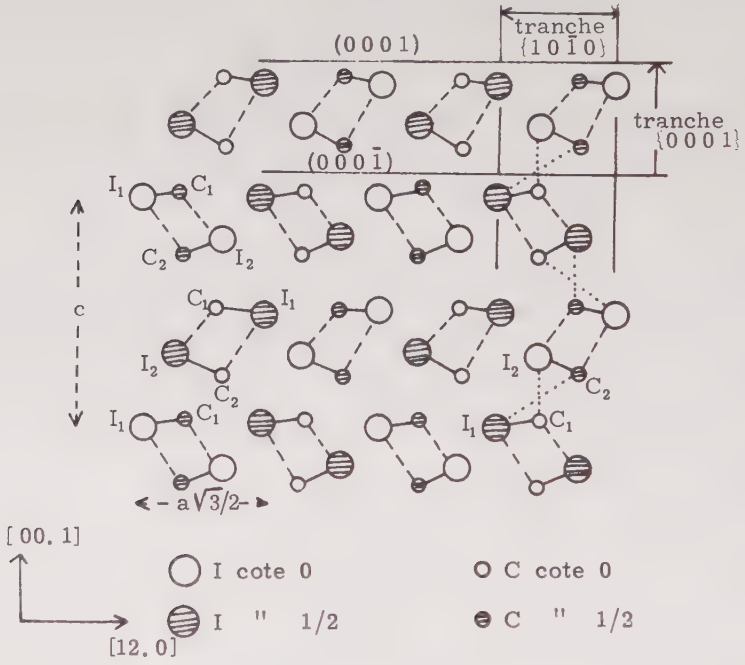


Figure VI. 2 - Projection de la structure de $C(NH_2)_3I$ sur (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0). Les (PBC) de direction [10. 0] vus en bout sont représentés par les liaisons $I_1 - C_1 = 4,16$ Å et $I_2 - C_2 = 4,28$ Å en traits continus, $I_1 - C_2 = 5,29$ Å et $I_2 - C_1 = 4,83$ Å en traits discontinus. Dans la tranche {1 0 $\bar{1}$ 0} indiqués, les liaisons $I_2 - C_1 = 3,69$ Å et $I_1 - C_2 = 5,33$ Å, appartenant aux (PBC) [00. 1], sont en pointillés.

Parallèlement aux faces du prisme {1 0 $\bar{1}$ 0} (figure VI. 2) se manifestent également des tranches de (P. B. C.) de direction <10. 0>, à l'intérieur desquelles les ions sont reliés entre eux par un second (P. B. C.) de direction [00. 1], lequel est constitué des liaisons $I_1 - C_1 = 4,16$ Å, $C_1 - I_2 = 3,69$ Å et $I_1 - C_2 = 5,33$ Å, $I_2 - C_2 = 4,28$ Å, $I_2 - C_1 = 4,83$ Å et $C_2 - I_1 = 5,29$ Å (figures VI. 1 et VI. 2).

Les hémibases et les faces du prisme {1 0 $\bar{1}$ 0} respectivement parallèles à trois et à deux (P. B. C.) sont les seules faces de type F. Leur croissance normale se fait couche par couche. L'épaisseur minimum de ces couches est celle des tranches de (P. B. C.) auxquelles elles sont parallèles. La structure superficielle de ces faces nous est donnée par le coté correspondant des tranches de (P. B. C.) (figure VI. 2). Toutes les faces du prisme {1 0 $\bar{1}$ 0} présentent la même terminaison. La dissymétrie qui existe entre les structures superficielles des hémibases (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$) n'est pas aussi apparente que dans le cas de la wurtzite. Chacun de ces monoèdres se termine en effet par un plan de cations $C(NH_2)_3^+$ suivi, vers l'intérieur du cristal, d'un plan d'anions I^-. Elle se manifeste cependant par le fait que le plan d'anions est plus proche du plan de cations coté (0 0 0 1) que coté (0 0 0 $\bar{1}$).

Les tranches de (P. B. C.) parallèles aux hémibases présentent un moment dipolaire qui leur est normal. Une modification de la structure superficielle doit donc être envisagée pour chacune de ces faces. Afin de l'obtenir, nous avons recherché les chaines < 10. 0 >, stoéchiométriques, sans moment dipolaire normal à leur direction, et constituées des rangées ioniques reliées entre elles par les liaisons les plus intenses qui figurent dans le tableau VI. 2. Les 4 types de chaînes trouvées, ainsi que les terminaisons statistiques auxquelles elles nous conduisent sont représentés sur la figure VI. 3.

Les tranches de (P. B. C.) parallèles aux faces du prisme {1 0 $\bar{1}$ 0} ne présentant pas de moment dipolaire normal, aucune modification de la structure superficielle n'est à envisager.

VI.1.2. Structure superficielle des lisières des germes bidimensionnels situés sur les hémibases.

Les lisières des germes bidimensionnels situés sur les hémibases étant constituées des (P. B. C.) < 10. 0 > seront toutes identiques. Les énergies de formation A (0 0 0 1) et A (0 0 0 $\bar{1}$) d'un germe critique sur (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$) seront donc égales. Ce cas est le premier que nous avons considéré au paragraphe II. 2. 1.

VI.1.3. Energies de polarisation superficielle des hémibases.

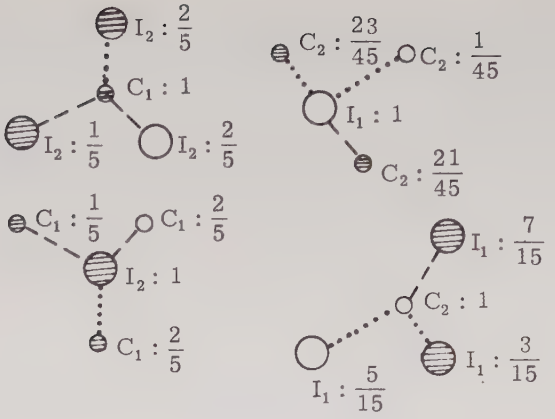
La valeur du champ électrostatique $\vec{\mathcal{E}}_r$ auquel est soumis un ion I^- situé dans les couches superficielles des hémibases a été déterminée en utilisant les tranches de (P. B. C.), sans moment dipolaire normal et parallèles aux faces considérées. $\vec{\mathcal{E}}_r$ est relié au champ électrostatique $\vec{\mathcal{E}}$ créé par le réseau, par la relation

$$\vec{\mathcal{E}}_r = \frac{\vec{\mathcal{E}}}{\left(1 + \frac{D\alpha}{p^3}\right)} \quad \text{dans laquelle} \quad \frac{D}{p^3} = \frac{11,01}{a^3} \qquad \text{(III. 24)}$$

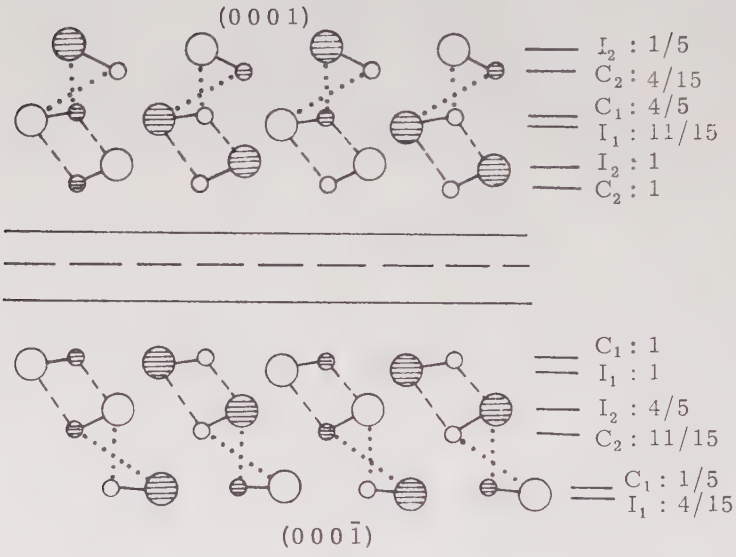
On obtient ainsi

$$\vec{\mathcal{E}}_r = \frac{\vec{\mathcal{E}}}{\left(1 + \frac{11,01\alpha}{a^3}\right)}$$

$\alpha = 7,6.10^{-24}$ cm^3 = polarisabilité électronique de I^-. a = 7,19 Å est le paramètre de la maille hexagonale (cf. paragraphe V. 2). Le calcul de $\vec{\mathcal{E}}_r$ nous a conduit aux valeurs groupées dans le tableau VI. 3.



3a



3b

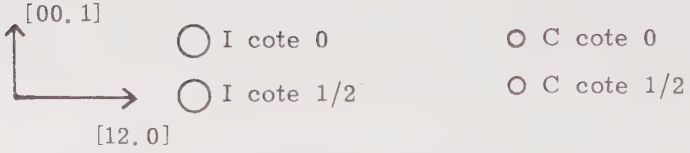


Figure VI. 3 - Projection de la structure de $C(NH_2)_3I$ sur (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0).

VI. 3a - Représentation des 4 types de chaînes de direction [1 0 0] sans moment dipolaire normal.

VI. 3b - Terminaison statistique des faces (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$) obtenues à partir des chaînes sans moment dipolaire normal. Les nombres indiqués représentent les fractions d'ions présents.

TABLEAU VI. 3.

coté (0 0 0 1)			coté (0 0 0 $\bar{1}$)		
Plans atomiques	Sites occupés	$\vec{\mathcal{E}}_r$ en e Å^{-2}	Plans atomiques	Sites occupés	$\vec{\mathcal{E}}_r$ en e Å^{-2}
I_2	1/5	+ 0,0225	I_1	4/15	- 0,0104
I_1	11/15	- 0,0169	I_2	4/5	+ 0,0098
I_2	1	+ 0,0419	I_1	1	- 0,0175
I_1	1	- 0,0174	I_2	1	+ 0,0350
I_2	1	+ 0,0353	I_1	1	- 0,0166

Au centre du cristal, la valeur de $\vec{\mathcal{E}}_r$ aux sites I_1 et I_2 est :

I_1 : $\vec{\mathcal{E}}_r = -0,0166$ e Å^{-2}

I_2 : $\vec{\mathcal{E}}_r = -0,0357$ e Å^{-2}

Le sens positif est choisi [00. 1]. Les plans atomiques sont classés en allant de la surface vers l'intérieur du cristal (cf. figure VI.3b, sur laquelle les deux derniers plans atomiques n'ont pas été indiqués).

Le champ électrostatique atteint une valeur importante en un site iode intérieur au cristal ($2,8.10^7$ volts/cm en I_2 et $1,3.10^7$ volts/cm en I_1). Cette valeur est en moyenne plus élevée que celle du champ électrostatique auquel est soumis un ion I^- situé en surface de (0 0 0 $\bar{1}$), et moins élevée que celle du champ électrostatique auquel est soumis un ion I^- situé en surface de (0 0 0 1). L'énergie de polarisation superficielle $\Delta\sigma_{(000\bar{1})}$ sera donc positive, alors que celle $\Delta\sigma_{(0001)}$ sera négative. On a obtenu, avec $\alpha_{I^-} = 7,6.10^{-24}$ cm^3 et en supposant $\alpha_{C(NH_2)_3^+} = 0$:

$$\Delta\sigma_{(000\bar{1})} = +38,2 \text{ ergs/cm}^2$$

$$\Delta\sigma_{(0001)} = -11,3 \text{ ergs/cm}^2$$

La face la plus polarisée est (0 0 0 1).

Les énergies d'activation de dépolarisation $\Delta P(0\,0\,0\,\bar{1})$ et $\Delta P(0\,0\,0\,1)$ nécessaires à la diffusion d'une molécule $C(NH_2)_3I$ sur les faces (0 0 0 $\bar{1}$) et (0 0 0 1), ainsi que l'énergie moyenne de polarisation P_o d'une molécule située à l'intérieur du cristal ont pour valeur

$$\Delta P(0\,0\,0\,\bar{1}) = 0,62 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta P(0\,0\,0\,1) = 0,19 \text{ Kcal/mole}$$

$$P_o = -0,98 \text{ Kcal/mole}$$

VI.1.4. Interprétation de la morphologie des cristaux obtenus en phase vapeur.

Les parcours moyens $x_{s(000\bar{1})}$ et $x_{s(0001)}$ d'une particule cristalline sur les monoèdres (0 0 0 $\bar{1}$) et (0 0 0 1) peuvent être exprimés à partir de la relation (II. 15) sous la forme.

$$x_{s(000\bar{1})} = x'_{s\{0001\}} \exp\left(-\frac{\Delta P_{(000\bar{1})} + P_o}{2kT}\right)$$

$$x_{s(0001)} = x'_{s\{0001\}} \exp\left(-\frac{\Delta P_{(0001)} + P_o}{2kT}\right)$$

La température de cristallisation étant de 140°C (cf. paragraphe V.2.1), on obtient

$$x_{s(000\bar{1})} = 1,25\ x'_{s\{0001\}}$$

$$x_{s(0001)} = 1,62\ x'_{s\{0001\}}$$

$x'_{s\{0001\}}$ est le parcours moyen d'une particule cristalline sur les hémibases, calculé sans tenir compte de l'influence de la polarisation des atomes superficiels.

Il est raisonnable de supposer que :

$$x_{s(000\bar{1})}/x_o > 1 \quad \text{et} \quad x_{s(0001)}/x_o > 1$$

x_o étant la distance entre les crans que comportent les gradins qui limitent les spirales de croissance sur les monoèdres.

Ces rapports ne pourraient être inférieurs à 1 que dans le cas où $x'_{s\{0001\}}/x_o$ serait inférieur à 0,6, ce qui est très peu probable, les valeurs généralement admises étant supérieures à 5.

Le rapport des vitesses normales de croissance $R_{(000\bar{1})}$ et $R_{(0001)}$ des monoèdres (0 0 0 $\bar{1}$) et (0 0 0 1) s'obtient en appliquant les relations (II.19) et (II.22). On trouve ainsi :

aux très faibles sursaturations auxquelles correspond la loi de croissance $R(\gamma)$ parabolique

$$R_{(000\bar{1})}/R_{(0001)} = x_{s(000\bar{1})}/x_{s(0001)} = 0,77$$

aux sursaturations plus élevées auxquelles correspond la loi de croissance $R(\gamma)$ linéaire

$$R_{(000\bar{1})}/R_{(0001)} = 1$$

Les cristaux obtenus en phase vapeur étant seulement limités par le prisme {1 0 $\bar{1}$ 0} et les hémibases, nous ne sommes pas en mesure de comparer les résultats théoriques et expérimentaux. Ces résultats théoriques sont cependant très intéressants car ils montrent que lorsque la polarisation des atomes inférieurs du cristal est importante, de deux faces opposées (ici (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$)), la face de croissance la plus lente peut être la moins polarisée (ici (0 0 0 $\bar{1}$)).

Selon Bennema (1965), on peut admettre que la vitesse normale de croissance d'une face de type F sera d'autant plus grande, c'est-à-dire la formation d'une nouvelle tranche de (P. B. C.) sur cette face d'autant plus rapide, que l'énergie d'interaction entre les ions de la tranche formée et ceux du cristal sera plus élevée. Cette énergie de sédimentation E_{att} (attachement energy) définie par Hartman (1956) a été calculée à l'aide de la méthode de

Madelung (1918), adaptée par Hartman (1956). Elle présente une valeur beaucoup plus élevée pour les faces $\{1\ 0\ \bar{1}\ 0\}$ que pour les hémibases

$$E_{att\{10\bar{1}0\}} = -14,3 \text{ Kcal/mole}$$

$$E_{att(0001)} = -4,7 \text{ Kcal/mole}$$

Nous aurons donc $R_{(0001)} \ll R_{\{10\bar{1}0\}}$. La vitesse normale de croissance des faces de prisme sera beaucoup plus grande que celle des hémibases. Ainsi s'explique la forme tabulaire des cristaux que nous avons obtenus en phase vapeur.

VI.1.5. Interprétation de la morphologie des cristaux obtenus en solutions.

Aux très faibles sursaturations la croissance est contrôlée par la diffusion superficielle des particules cristallines vers les gradins d'une spirale (cf. paragraphe II. 1. 7.). L'identité des formes tabulaires que présentaient les cristaux obtenus par croissance à partir de vapeur et de solutions très faiblement sursaturées, peut ainsi très bien s'expliquer par le fait que dans les deux cas le mécanisme de croissance était analogue.

Les résultats expérimentaux nous ont montré que l'apparition des pyramides $\{h\ 0\ i\ \bar{1}\}$ était due à l'influence des solvants utilisés. L'absence ou le faible développement des pyramides $\{h\ 0\ i\ 1\}$ proviendrait donc d'une adsorption moins importante sur les faces $\{h\ 0\ i\ 1\}$, que sur leurs opposées $\{h\ 0\ i\ \bar{1}\}$.

Les faces $\{1\ 0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$, $\{1\ 0\ \bar{1}\ \bar{2}\}$, $\{1\ 0\ \bar{1}\ \bar{3}\}$ et $\{1\ 0\ \bar{1}\ \bar{4}\}$ sont des faces de types S_1, S_2, S_3 et S_4 de Hartman et Perdok. Elles sont parallèles à un (P.B.C.) de direction $<01.0>$, et peuvent être considérées comme des escaliers dont les marches et contre-marches sont respectivement constituées d'éléments de faces $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ et $\{1\ 0\ \bar{1}\ 0\}$. Parmi les différentes possibilités qui existent pour former une face S_1, S_2, S_3 ou S_4 en escalier, nous avons choisi celle qui conduit à l'énergie de surface minimum. Les terminaisons ainsi obtenues sont représentées sur la figure VI. 4.

La dissymétrie qui existe entre les structures superficielles des faces $\{h\ 0\ i\ \bar{1}\}$ et $\{h\ 0\ i\ 1\}$ provient de la dissymétrie qui existe entre les structures superficielles des éléments des faces $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ et $(0\ 0\ 0\ 1)$ qui constituent les marches. On peut donc s'attendre à ce que les faces $\{h\ 0\ i\ \bar{1}\}$ soient moins polarisées que leurs opposées $\{h\ 0\ i\ 1\}$, les atomes situés dans la couche superficielle du monoèdre $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ étant moins polarisés que ceux qui sont situés dans la couche superficielle du monoèdre $(0\ 0\ 0\ 1)$.

Le développement plus important des faces $\{h\ 0\ i\ \bar{1}\}$ sur les cristaux obtenus à partir de solutions peut être attribué à une plus forte énergie d'adsorption des molécules de solvant sur ces faces. Le fait que cette énergie soit plus faible sur les faces les plus polarisées $\{h\ 0\ i\ 1\}$ peut provenir de ce que la fixation des molécules de solvant sur ces faces, nécessite une dépolarisation partielle des ions superficiels. Ce n'est là qu'une hypothèse, et une étude expérimentale et théorique plus complète serait nécessaire pour la vérifier.

La dissymétrie qui existe entre les structures superficielles, et par conséquent la différence qui existe entre les énergies de polarisation superficielle des faces opposées $\{h\ 0\ i\ 1\}$ et $\{h\ 0\ i\ \bar{1}\}$, sera d'autant plus importante que les marches $(0\ 0\ 0\ 1)$ et $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ seront plus nombreuses et plus larges,

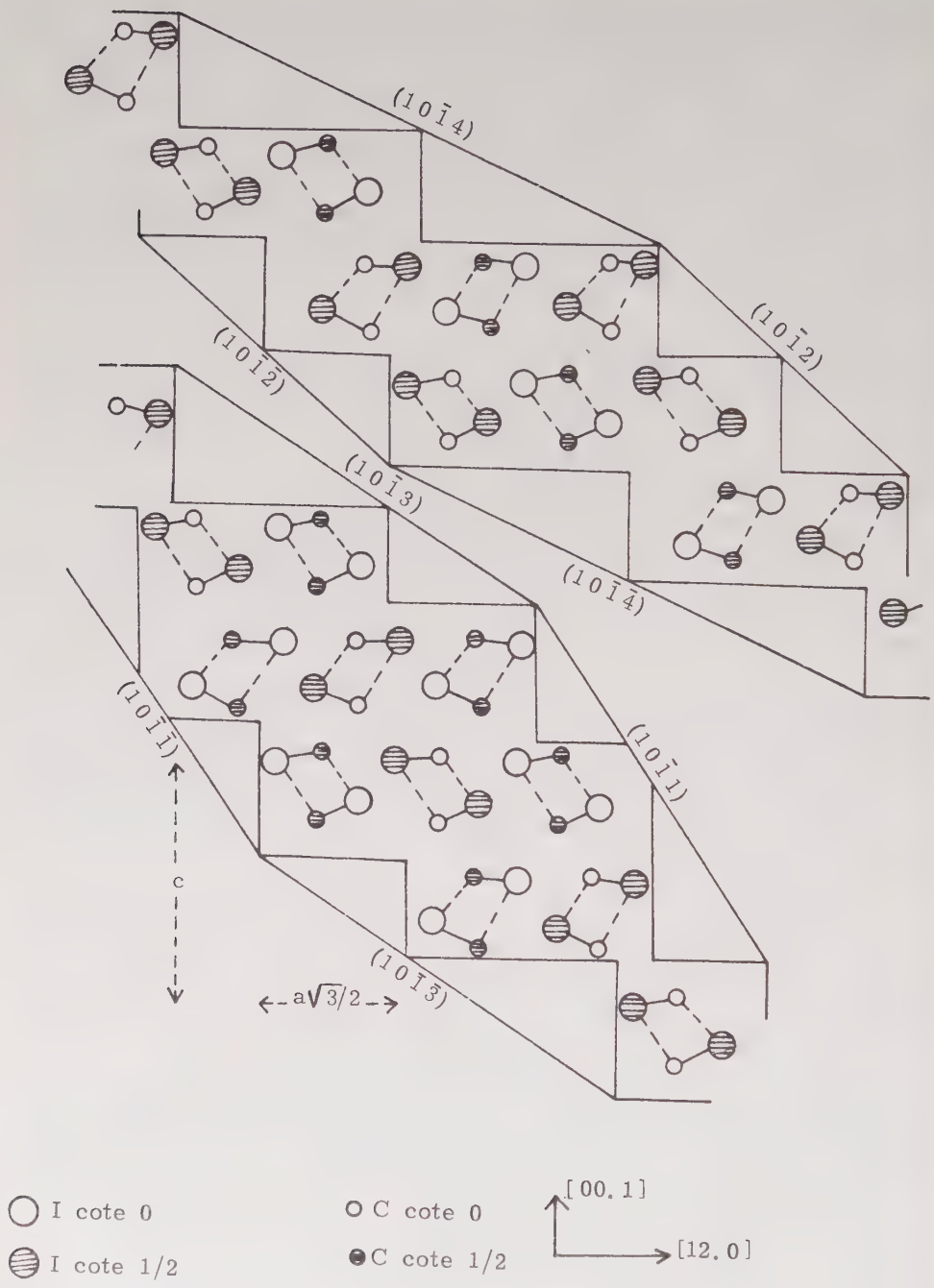


Figure VI.4 - Projection de la structure de $C(NH_2)_3I$ sur (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0). Terminaisons en escalier des faces (1 0 $\bar{1}$ 1) et (1 0 $\bar{1}$ 2) (1 0 $\bar{1}$ 3) (1 0 $\bar{1}$ 4) et de leurs opposées. Les escaliers sont constitués d'éléments de faces {1 0 $\bar{1}$ 0} et {0 0 0 1}.

donc que ces faces seront plus inclinées sur les hémibases. Elle est nulle pour les faces opposées du prisme {1 0 $\bar{1}$ 0}, faible pour {1 0 $\bar{1}$ 1} et {1 0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} et maximum pour (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$). Les énergies d'adsorption des molécules de solvant seront donc plus voisines sur les faces {1 0 $\bar{1}$ 1} et {1 0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}, que sur les faces {1 0 $\bar{1}$ 2} et {1 0 $\bar{1}$ $\bar{2}$}, ou {1 0 $\bar{1}$ 3} et {1 0 $\bar{1}$ $\bar{3}$}, ou {1 0 $\bar{1}$ 4} et {1 0 $\bar{1}$ $\bar{4}$}. C'est la raison pour laquelle les faces {1 0 $\bar{1}$ 1} apparaissent sur les cristaux obtenus à forte sursaturation, dans les solvants à moment dipolaire élevé.

VI. 2. SULFITE DE NICKEL HEXAHYDRATE $NiSO_3$, $6H_2O$

VI.2.1. Structure superficielle des faces cristallines de type F.

Le sulfite de nickel hexahydrate $NiSO_3$, $6H_2O$ appartient au groupe spatial R 3. Les paramètres de la maille rhomboédrique a = 5, 84 Å et α = 86°10' et les positions atomiques (tableau VI. 4) ont été déterminées par Grandjean, Weiss et Kern (1962), comme il a été indiqué au paragraphe V. 3.

TABLEAU VI. 4.

Ni	: 0, 0, 0		
S	: x, x, x avec x = 0, 496		
O	: x, y, z ; z, x, y ; y, z, x ;	avec x = 0, 532	y = 0, 500 z = 0, 254
$(H_2O)_I$	: " " " ;	avec x = 0, 683	y = 0, 861 z = 0, 076
$(H_2O)_{II}$	: " " " ;	avec x = 0, 337	y = 0, 132 z = 0, 943

Parmi les six molécules d'eau qui entourent un atome de nickel, les trois molécules $(H_2O)_I$ et les trois molécules $(H_2O)_{II}$ sont respectivement situées à une distance de 2, 05 Å et de 2, 11 Å du nickel (figure VI. 5). Chaque molécule $(H_2O)_{II}$ est reliée à un groupement SO_3^{2-} par une liaison hydrogène O-H...O de 2, 72 Å, à un autre groupement SO_3^{2-} par une liaison hydrogène O-H...O de 2, 81 Å, à une molécule $(H_2O)_I$ par une liaison hydrogène O...H-O de 2, 80 Å, et à un atome de nickel par une liaison O^- – Ni^{2+} de 2, 11 Å. Ces quatre liaisons sont sensiblement tétraédriques. Chaque molécule $(H_2O)_I$ est reliée à un groupement SO_3^{2-} par une liaison hydrogène O-H...O de 2, 56 Å, à une molécule $(H_2O)_I$ par une liaison hydrogène O-H...O de 2, 80 Å et à un atome de nickel par une liaison O^{2-} – Ni^{2+} de 2, 05 Å. Ces trois liaisons sont coplanaires (figure VI. 5).

On peut d'autre part considérer que les groupements SO_3^{2-} et $Ni^{2+}(H_2O)_6$ sont reliés entre eux par des liaisons ioniques O^- – Ni^{2+}, l'ion pyramidal SO_3^{2-} étant en général supposé comme étant constitué d'un atome de soufre portant une charge positive, et de trois atomes d'oxygène portant chacun une charge négative. Chaque Ni^{2+} est ainsi entouré de 12 O^- dont 3 sont situés à une distance de 4, 06 Å, 3 à une distance de 4, 28 Å, 3 à une distance de 4, 48 Å, et 3 à une distance de 4, 72 Å (figure VI. 5).

On peut ainsi considérer 3 types de liaisons $Ni^{2+}(H_2O)_6$-SO_3^{2-} et 1 type de liaison $Ni^{2+}(H_2O)_6$ - $Ni^{2+}(H_2O)_6$. Ces liaisons, symbolisées par les lettres a, b, c et d sont groupées dans le tableau VI. 5 et représentées sur la figure VI. 6. Les liaisons a sont de loin les plus intenses, tandis que les liaisons

c et d sont les moins intenses. Le calcul des distances Ni^{2+}-S^{+} et Ni^{2+}-O^{-} nous conduit à reconnaître les liaisons c comme étant moins intenses que les liaisons b.

TABLEAU VI. 5.

Symbole	Nature	constitution	Nombres
a	$Ni^{2+}(H_2O)_6$-SO_3^{2-}	3 liaisons O-H...O de 2,72 Å 3 liaisons Ni^{2+}-O^{-} de 4,05 Å	1
b	$Ni^{2+}(H_2O)_6$-SO_3^{2-}	1 liaison O-H...O de 2,81 Å 1 liaison Ni^{2+}-O^{-} de 4,46 Å 1 liaison Ni^{2+}-O^{-} de 4,72 Å	3
c	$Ni^{2+}(H_2O)_6$-SO_3^{2-}	1 liaison O-H...O de 2,56 Å 1 liaison Ni^{2+}-O^{-} de 4,28 Å	3
d	$Ni^{2+}(H_2O)_6$-$Ni^{2+}(H_2O)_6$	1 liaison O-H...O de 2,80 Å	3

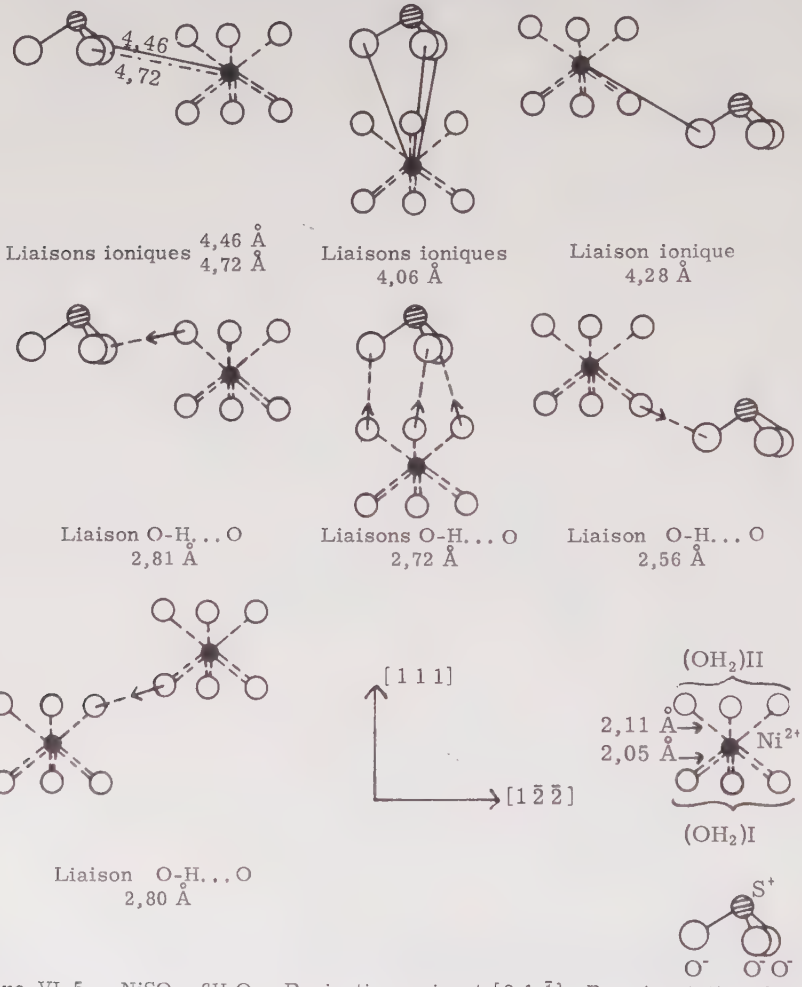


Figure VI. 5 - $NiSO_3$, $6H_2O$ - Projection suivant [0 1 $\bar{1}$]. Représentation des liaisons Ni^{2+}-O^{-} et O-H...O.

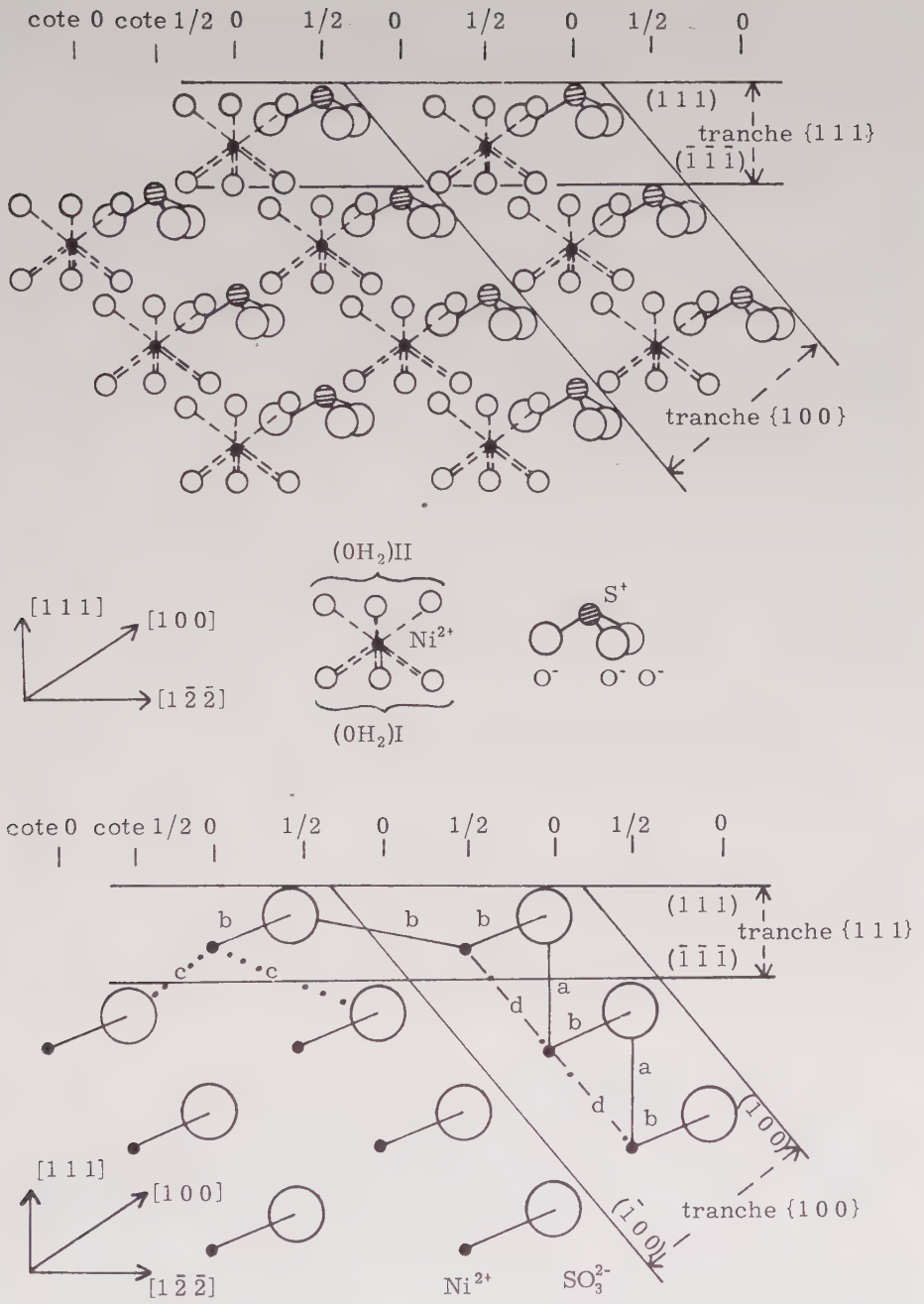


Figure VI. 6 - $NiSO_3$, $6H_2O$ - Projection suivant [0 1 $\bar{1}$]. Sur la figure inférieure, on a simplifié la projection pour représenter les liaisons a, b et d constituant les (PBC) <010> et b constituant les (PBC) <01$\bar{1}$>. Les liaisons c relient les groupements $Ni(H_2O)_6$ et SO_3 situés dans deux tranches {1 1 1} voisines. Tous les (PBC) [0 1 $\bar{1}$] normaux au plan du dessin sont représentés.

A l'intérieur de la structure, les groupements $Ni^{2+}(H_2O)_6$ et SO_3^{2-} sont reliés entre eux par trois (P. B. C.) de direction <010> et trois (P. B. C.) de direction $<0\bar{1}\bar{1}>$. Les premiers (P. B. C.) (figure VI. 6) sont formés des liaisons a, b et d tandis que les seconds sont constitués uniquement de liaisons b.

Parallélement aux faces des pyramides {1 0 0} et $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$, la structure peut être divisée en tranches contenant chacune deux (P. B. C.) <010>, et un (P. B. C.) $<01\bar{1}>$. Parallèlement aux hémibases (1 1 1) et $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ se manifestent également des tranches contenant chacune trois (P. B. C.) $<01\bar{1}>$ (figure VI. 6). Les hémibases et les faces des pyramides {1 0 0} et $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$ sont donc des faces de type F. Leur croissance normale se fait couche par couche, l'épaisseur minimum de ces couches étant celle des tranches de (P. B. C.) auxquelles elles sont parallèles. La structure superficielle de ces faces nous est donnée par le côté correspondant des tranches de (P. B. C.) (figure VI. 6). On peut ainsi remarquer que les faces {1 0 0} et {1 1 1} se terminent par les groupements SO_3^{2-}, tandis que leurs opposées $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$ et $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ se terminent par les groupements $Ni^{2+}(H_2O)_6$.

Une modification de la structure superficielle des faces {1 0 0} et $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$ d'une part, et des faces (1 1 1) et $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ d'autre part, doit être envisagée pour annuler le moment dipolaire normal que présentent les tranches de (P. B. C.) parallèles à ces faces. Cette modification, indiquée sur la figure VI. 7, à été obtenue à partir de chaînes de direction $<01\bar{1}>$ sans moment dipolaire normal à leur direction. Ces chaînes, constituées de liaisons a et c sont également représentées sur la figure VI. 7.

VI.2.2. Structure superficielle des lisières des germes bidimensionnels situés sur les faces (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, {100} et $\{\bar{1}00\}$.

On peut admettre que les lisières qui limitent les germes bidimensionnels sur chacune de ces faces seront parallèles à l'une ou l'autre des faces de type F.

Sur (1 1 1) les germes bidimensionnels seront bordés par des lisières ayant la même terminaison que les faces {1 0 0} (figure VI. 8). L'énergie de fixation d'un ion le long d'une lisière est en effet plus élevée sur les lisières correspondant aux faces $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$ que sur celles qui correspondent aux faces {1 0 0}. Sur les premières, cette énergie est celle d'une liaison a et d'une liaison b.

Sur les secondes, cette énergie est celle de 3 liaisons c, d'une liaison d et d'une liaison b (figure VI. 8). Si l'on tient compte du fait que les liaisons a sont beaucoup plus intenses que les liaisons c et d, on aboutit à la conclusion suivant laquelle les lisières ayant la structure superficielle des faces {1 0 0} sont, sur les faces (1 1 1) plus stables que leurs opposées. Par contre sur les faces $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ les lisières les plus stables seront celles qui présenteront la même terminaison que les faces $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$. (figure VI. 8). Les énergies $A_{(111)}$ et $A_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ nécessaires à la formation d'un germe bidimensionnel sur les faces (1 1 1) et $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ seront reliées par l'inégalité $A_{(111)} < A_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ si les faces {1 0 0} sont plus polarisées que les faces $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$. Dans le cas contraire, on aurait $A_{(111)} > A_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$.

Les lisières qui limitent les germes bidimensionnels situés sur une face de la pyramide $\{1\ 0\ 0\}$, $(1\ 0\ 0)$ par exemple, peuvent être parallèles aux faces $(0\ 1\ 0)$, $(0\ \bar{1}\ 0)$, $(0\ 0\ 1)$, $(0\ 0\ \bar{1})$, $(1\ 1\ 1)$ et $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$. La différence qui existe

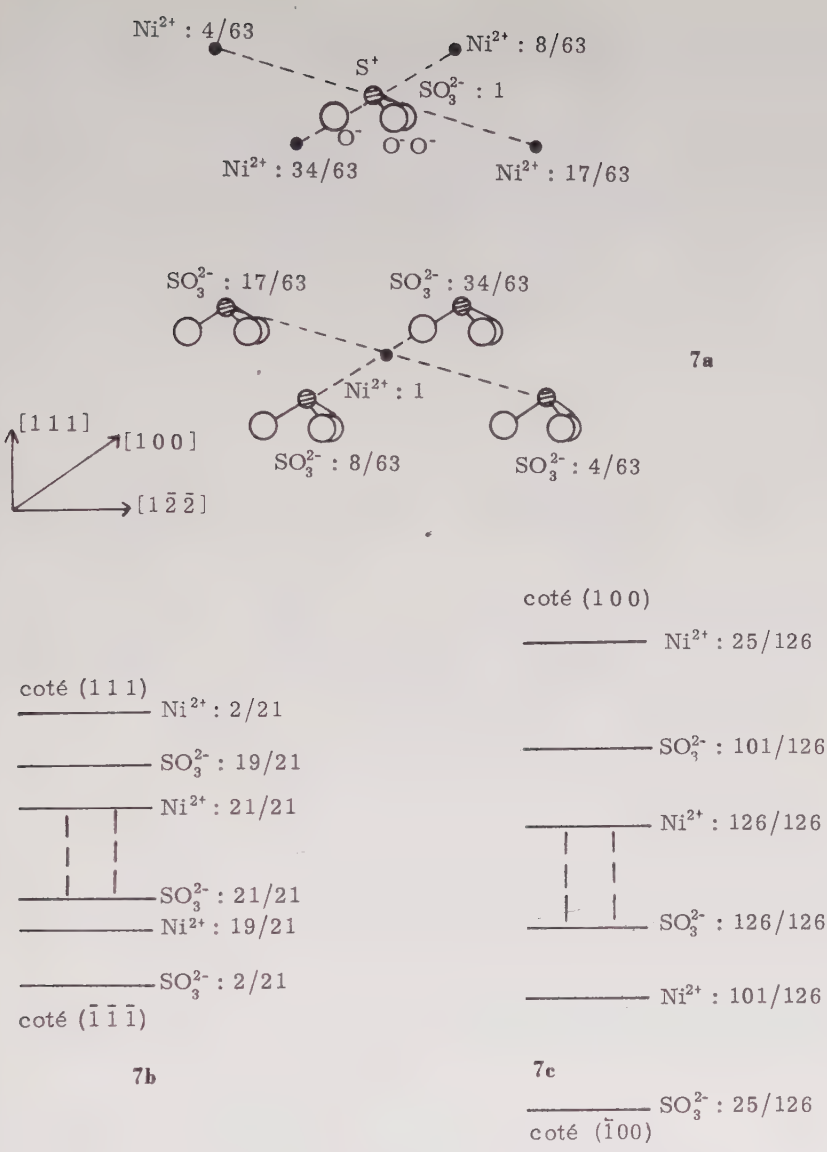


Figure VI. 7 - $NiSO_3$, $6H_2O$ - 7a : Projection suivant [0 1 1̄] des deux types de chaînes [0 1 1] sans moment dipolaire normal - 7b : Terminaison statistique des faces (111) et (1̄1̄1̄) - 7c : Terminaison statistique des faces (100) et (1̄00). Les nombres indiqués représentent les fractions d'ions présents.

entre les énergies de fixation d'un groupement SO_3^{2-} ou $Ni^{2+}(H_2O)_6$ sur deux lisières opposées semble faible. Il faut donc s'attendre à ce que ces 6 lisières soient présentes, et par conséquent à ce que les germes bidimensionnels situés sur les faces opposées des pyramides {1 0 0} et {1̄ 0 0} soient limités par les mêmes lisières. En première approximation on peut donc admettre que les énergies $A_{\{100\}}$ et $A_{\{\bar{1}00\}}$, nécessaires à la formation d'un germe bidimensionnel sur les faces {1 0 0} et {1̄ 0 0}, sont assez voisines.

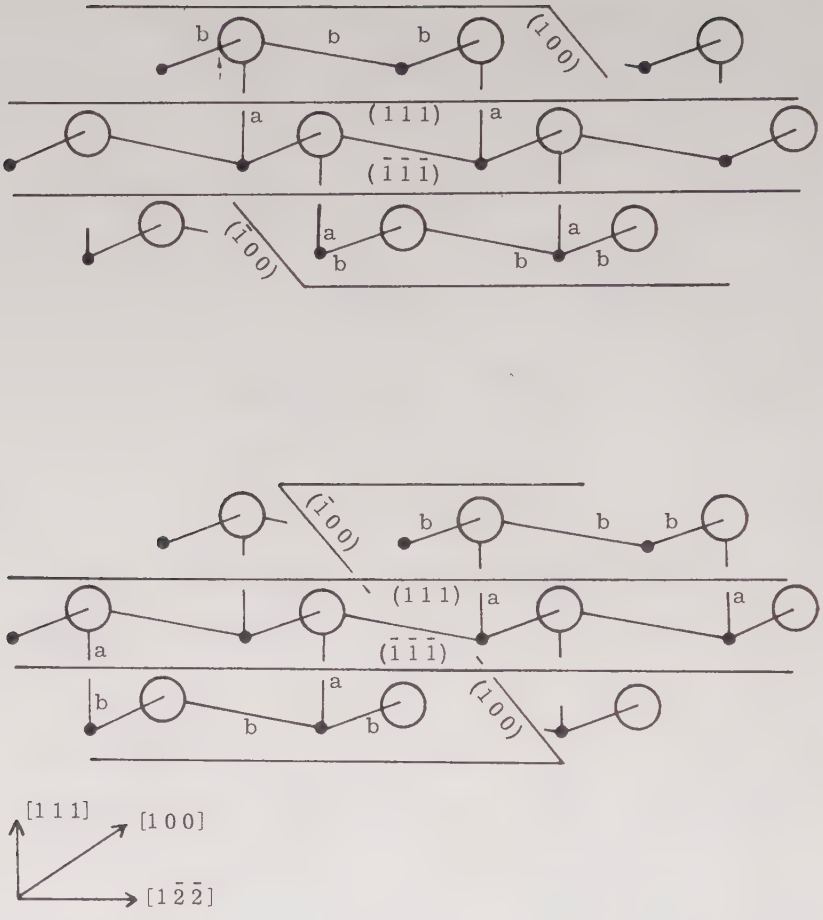


Figure VI. 8 - $NiSO_3$, $6H_2O$ - Projection suivant [0 1 $\bar{1}$]. Fixations des groupements SO_3^{2-} et $Ni^{2+}(H_2O)_6$ sur les lisières (1 0 0) et ($\bar{1}$ 0 0) situées sur les hémibases. Seules les liaisons a et b sont indiquées.

VI. 2. 3. Energies de polarisation superficielle des faces {100}, {$\bar{1}$00}, (111) et ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$).

Le calcul du champ électrostatique en un atome situé à la surface où à l'intérieur du cristal n'a pas été effectué en raison de la complexité de la structure. On peut admettre cependant en considérant l'entourage immédiat des groupements SO_3^{2-} et $Ni^{2+}(H_2O)_6$, et la polarisabilité électronique des groupements SO_3^{2-} plus élevée que celle des groupements $Ni^{2+}(H_2O)_6$, que

a) l'énergie de polarisation d'une molécule $NiSO_3$, $6H_2O$ intérieure au cristal est faible.

b) l'énergie de polarisation superficielle $\Delta\sigma_{\{100\}}$ des faces {1 0 0} est plus forte que celle $\Delta\sigma_{\{\bar{1}00\}}$ des faces {$\bar{1}$ 0 0}.

c) l'énergie de polarisation superficielle $\Delta\sigma_{(111)}$ de la face (1 1 1) est plus forte que celle $\Delta\sigma_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ de son opposée $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$.

A ces considérations, on peut encore ajouter que les valeurs de $\Delta\sigma_{(111)}$ et $\Delta\sigma_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ sont assez voisines, les groupements SO_3^{2-} situés en surface de $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ ayant leur liaison intense a avec les groupements $Ni^{2+}(H_2O)_6$ non satisfaites. De plus, la polarisation des molécules intérieures d'un cristal étant faible, il est probable que pour les faces indiquées, les énergies de polarisation superficielle sont négatives.

On peut également et de la même façon estimer que l'on a

$$\Delta P_{\{100\}} > \Delta P_{\{\bar{1}00\}}$$

$$\Delta P_{(111)} \geqslant \Delta P_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$$

$\Delta P_{\{100\}}$, $\Delta P_{\{\bar{1}00\}}$, $\Delta P_{(111)}$ et $\Delta P_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ étant respectivement les énergies d'activation nécessaires à la diffusion d'une particule cristalline sur les faces {1 0 0}, $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$, (1 1 1) et $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$.

VI.2.4. Interprétation de la morphologie des cristaux obtenus.

Par croissance en phase vapeur, les estimations qualitatives du paragraphe précédent nous conduisent aux inégalités

$$x_{s\{100\}}/x_{s\{\bar{1}00\}} < 1$$

$$x_{s(111)}/x_{s(\bar{1}\bar{1}\bar{1})} \leqslant 1$$

$x_{s\{100\}}$, $x_{s\{\bar{1}00\}}$, $x_{s(111)}$ et $x_{s(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ étant respectivement les parcours moyens d'une particule cristalline sur les faces {1 0 0}, $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$, (1 1 1) et $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$.

Aux faibles sursaturations, on aura donc, par application des relations (II. 19) ou (II. 20)

$$R_{\{100\}}/R_{\{\bar{1}00\}} < 1 \quad \text{et} \quad R_{(111)}/R_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})} \leqslant 1$$

$R_{\{100\}}$, $R_{\{\bar{1}00\}}$, $R_{(111)}$ et $R_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ étant respectivement les vitesses normales de croissance des faces {1 0 0}, $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$, (1 1 1) et $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$.

D'autre part, les groupements SO_3^{2-} et $Ni^{2+}(H_2O)_6$ étant reliés entre eux par la liaison a, 2 liaisons b, 1 liaison c et les 2 liaisons d, dans les tranches de (P. B. C.) parallèles aux faces {1 0 0} et $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$ (figure VI. 6), et seulement par les 3 liaisons b dans les tranches de (P. B. C.) parallèles aux hémibases, on peut s'attendre à ce que l'énergie de sédimentation E_{att}, définie au paragraphe VI. 1. 4. de ce chapitre, soit plus forte sur les hémibases que sur les faces des pyramides. On aura donc

$$R'_{\{100\}}/R'_{(111)} = R'_{\{\bar{1}00\}}/R'_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})} < 1$$

$R'_{\{100\}}$, $R'_{(111)}$, $R'_{\{\bar{1}00\}}$, $R'_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ étant respectivement les vitesses normales de croissance des faces {1 0 0}, (1 1 1), $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$ et $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ lorsque la polarisation superficielle est négligée.

On peut donc, en tenant compte de la polarisation superficielle supposer que :

$$R_{\{100\}}/R_{(111)} < 1 \quad \text{et} \quad R_{\{\bar{1}00\}}/R_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})} > 1$$

A forte sursaturation, lorsque la germination bidimensionnelle devient probable, ces inégalités resteront valables. Dans ce cas en effet, d'après les conclusions indiquées au paragraphe VI. 2. 2. de ce chapitre on aura

$$A_{(111)} < A_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})} \quad \text{et} \quad A_{\{100\}} \neq A_{\{\bar{1}00\}}$$

Par conséquent le rapport $R_{\{100\}}/R_{\{\bar{1}00\}}$ restera inférieur à 1, tandis que le rapport $R_{(111)}/R_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ pourra devenir supérieur à 1 (cf. 1er et 3e cas considérés au paragraphe II. 2. 1).

En conclusion, les faces de la pyramide {1 0 0} et l'hémibase $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ devraient être plus développées que leurs opposées sur les cristaux obtenus par croissance en phase vapeur. Par croissance à partir de solutions faiblement sursaturées, il en sera de même, si les énergies de désorption $H_{\{\bar{1}00\}}$ et $H_{(111)}$ d'une molécule de solvant fixée sur les faces $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$ et (1 1 1), sont inférieures ou ne sont pas beaucoup plus élevées que les énergies de désorption $H_{\{100\}}$ et $H_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$, d'une molécule de solvant fixée sur les faces opposées {1 0 0} et $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ (cf. paragraphe II. 1. 7.). Dans le cas de la croissance de $NiSO_3$, $6H_2O$ à partir de solutions faiblement sursaturées on peut supposer qu'il en est ainsi, puisque les cristaux obtenus sont limités par la pyramide {1 0 0} et le monoèdre $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$.

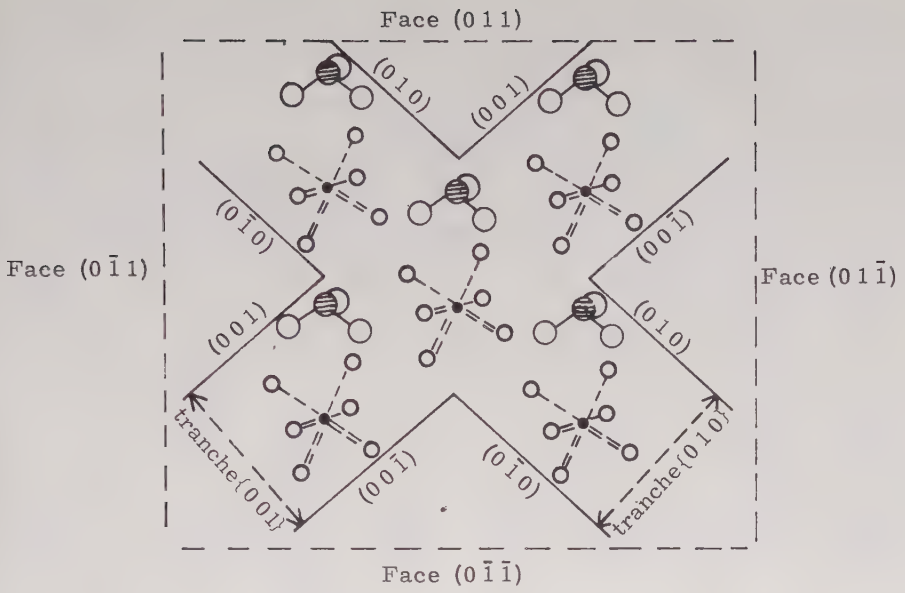
La présence de la pyramide $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ et des prismes $\{0\ 1\ \bar{1}\}$ et $\{0\ \bar{1}\ 1\}$ obtenus à sursaturation élevée est due à l'action du solvant sur ces faces. Les faces des prismes $\{0\ 1\ \bar{1}\}$ et $\{0\ \bar{1}\ 1\}$ sont de type S. Les faces $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ peuvent être considérées comme étant de type S, suivant l'une ou l'autre des deux zones [1 0 0] et $[0\ 1\ \bar{1}]$. Selon Hartman (1963) elles présentent donc un nombre de crans beaucoup plus élevé que les faces S. Elles sont du type intermédiaire entre S et K. La dissymétrie qui existe entre les structures superficielles des faces $\{0\ 1\ \bar{1}\}$ et $\{0\ \bar{1}\ 1\}$ (figure VI. 9) est trop faible, pour que l'on puisse interpréter la différence de développement des deux prismes complémentaires auxquels elles appartiennent. L'adsorption des molécules d'eau sur les molécules $(H_2O)_I$ des groupements $Ni^{2+}(H_2O)_6$ expliquerait par contre, la présence de la pyramide $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ (figure VI. 9).

VI. 3. IODURE DE TETRAETHYLAMMONIUM $N(C_2H_5)_4I$

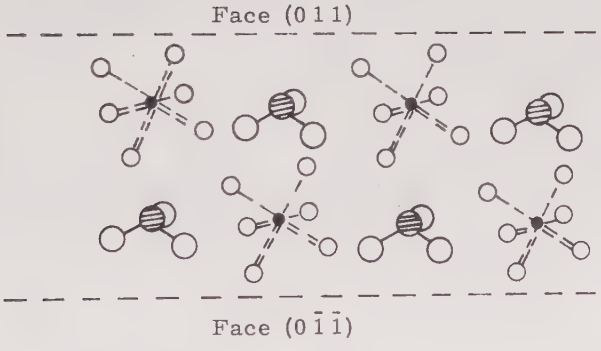
VI. 3. 1. Structure superficielle des faces cristallines de type F.

L'iodure de tétraéthylammonium cristallise dans la tétartoédrie du système quadratique, groupe spatial $I\bar{4}$. Les paramètres de la maille et les positions atomiques ont été indiqués au paragraphe V. 4.

Chaque ion I^- est lié tétraédriquement aux quatre ions $N(C_2H_5)_4^+$ les plus proches. Les distances les plus courtes $I^- - CH_2 = 4,16$ Å et $I^- - CH_3 = 4,27$ Å sont respectivement égales ou supérieures aux distances de contact (figure VI. 10). Les liaisons ioniques $I^- - N(C_2H_5)_4^+$ forment des chaînes de liaisons périodiques ou (P. B. C.) suivant les directions < 100 > et < 111 >.



9a



9b

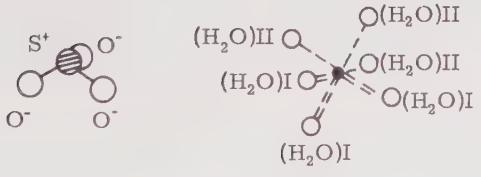


Figure VI. 9 - $NiSO_3$, $6H_2O$ - Projection suivant [1 0 0]

VI. 9a - Représentation des faces (0 1 1̄), (0 1̄ 1), (0 1 1) et (0 1̄ 1̄) considérées comme faces suivant la zone [1 0 0], les (PBC) [1 0 0] situés à l'intersection des tranches parallèles aux faces {0 1 0} et {0 0 1} étant conservés.

VI. 9b - Représentation des faces (0 1 1), (0 1̄ 1̄) considérées comme faces suivant la zone [0 1 1̄], les (PBC) [1 0 0] ne sont plus conservés.

La structure peut être divisée en tranches parallèles aux faces des tétraèdres {0 1 1} et {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}, à l'intérieur desquelles les ions sont reliés entre eux par un (P. B. C.) < 100 > et deux (P. B. C.) < 111 > (figure VI. 11). Les faces de ces tétraèdres sont les seules de type F que l'on peut trouver dans la structure. Chacune d'elles se termine par le coté correspondant de la tranche à laquelle elle est parallèle. On peut ainsi remarquer (figure VI. 11) que les faces du tétraèdre {0 1 1}, le plus développé à forte sursaturation, se terminent par les ions $N(C_2H_5)_4^+$ les moins polarisables, tandis que celles du tétraèdre {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}, le plus développé à faible sursaturation, se terminent par les ions I^- les plus polarisables. On peut donc supposer que les faces {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} sont plus polarisées que leurs opposées {0 1 1}.

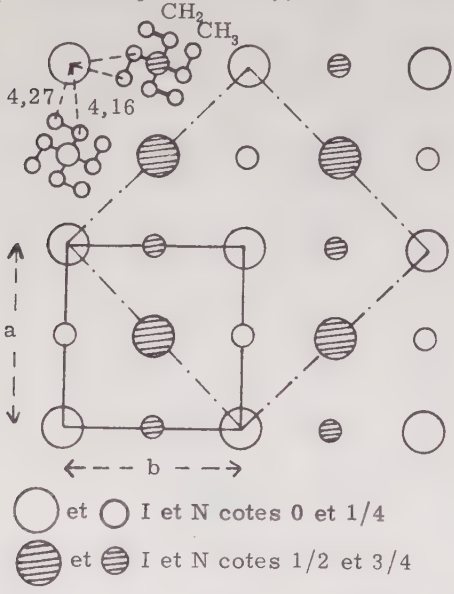


Figure VI. 10 - Projection suivant [0 0 1] de la structure de $N(C_2H_5)_4I$. La maille élémentaire est représentée en traits pleins. La maille de multiplicité 2 construite avec [1 1 0] et [$\bar{1}$ 1 0] est tracée en traits ponctués.

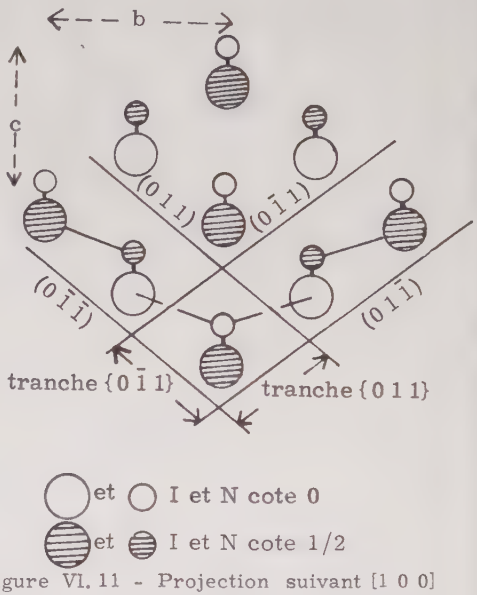


Figure VI. 11 - Projection suivant [1 0 0] de la structure de $N(C_2H_5)_4I$. Les (PBC) [1 0 0] normaux au plan du dessin relient les ions I^- et $N(C_2H_5)_4^+$ voisins dont la différence de cote est 1/2.

La modification de la structure superficielle des faces considérées, nécessaire à l'annulation du moment dipolaire normal que présentent les tranches de (P. B. C.), est indiquée sur la figure VI. 13. Les terminaisons statistiques obtenues pour les faces {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} et {0 1 1} sont les mêmes que celles des faces {$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$} et {1 1 1} de la blende (cf. paragraphe IV. 2. 1).

VI. 3. 2. Structure superficielle des lisières des germes bidimensionnels situés sur les faces {0$\bar{1}\bar{1}$} et {011}.

Toute lisière d'un germe bidimensionnel situé sur l'une de ces faces aura la structure superficielle de l'une des faces de type F {0 1 1} ou {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}. Les germes bidimensionnels seront bordés par les lisières ayant la structure superficielle des faces {0 1 1} s'ils sont situés sur les faces {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}, et par les lisières ayant la structure superficielle des faces {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} s'ils sont situés sur les faces {0 1 1} (figure VI. 12). Sur une face {0 1 1}, les lisières ayant la

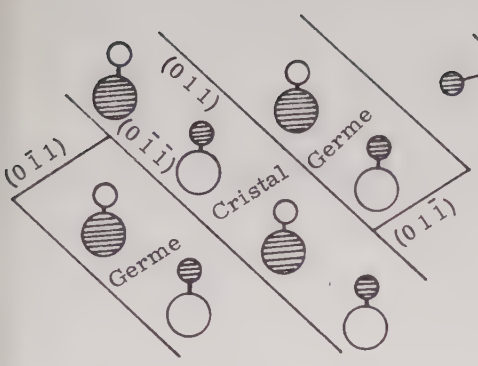


Figure VI. 12 - Projection suivant [1 0 0] de la structure de $N(C_2H_5)_4I$. Représentation des lisières (0 1 $\bar{1}$) et (0 $\bar{1}$ 1) qui limitent un germe bidimensionnel sur (0 1 1) et (0 $\bar{1}$ $\bar{1}$).

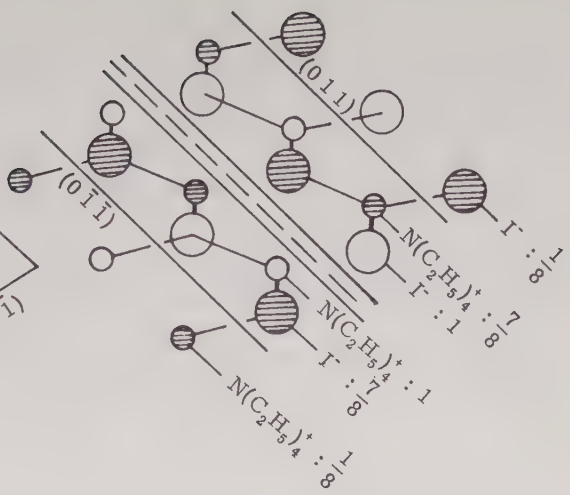


Figure VI. 13 - Projection suivant [1 0 0] de la structure de $N(C_2H_5)_4I$. Terminaison statistique des faces (0 1 1) et (0 $\bar{1}$ $\bar{1}$).

structure superficielle des faces {0 1 1} ne sont pas stables, car elles présenteraient des sites de demi-cristal. Il en serait de même sur une face {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} pour les lisières correspondant aux faces {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}. La fixation des ions I^- dans le premier cas, et des ions $N(C_2H_5)_4^+$ dans le second cas, le long de ces lisières, réaliserait en effet deux liaisons tétraédriques.

Les lisières des germes bidimensionnels situés sur les faces {0 1 1} se terminent donc par les ions I^- les plus polarisables, tandis que leurs opposées qui limitent les germes bidimensionnels situés sur les faces {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}, se terminent par les ions $N(C_2H_5)_4^+$ les moins polarisables (figure VI. 12). On peut donc supposer que (cf. 2e cas paragraphe II. 21)

$$A_{\{011\}} < A_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}$$

$A_{\{011\}}$ et $A_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ étant respectivement les énergies nécessaires à la formation d'un germe bidimensionnel sur les faces {0 1 1} et {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$}.

VI. 3. 3. Energie de polarisation superficielle des faces {011} et {0$\bar{1}\bar{1}$}.

Les coordonnées numériques des ions I^- et $N(C_2H_5)_4^+$, par rapport à la maille construite sur les rangées [1 1 0], [$\bar{1}$ 1 0] et [0 0 1] (figure VI. 10), sont identiques aux coordonnées numériques des atomes B et A d'un composé AB appartenant au type blende, par rapport à la maille cubique. Les terminaisons statistiques des faces {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} et {0 1 1} de l'iodure de tétraéthylammonium sont les mêmes que celles des faces {$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$} et {1 1 1} des composés du type blende.

Par comparaison de cette structure avec celle de la blende, on peut affirmer que les faces {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} se terminant par les ions les plus polarisables I^- présentent une énergie de déformation superficielle $\Delta\sigma_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ plus élevée que celle $\Delta\sigma_{\{011\}}$ des faces opposées {0 1 1}. Le champ électrostatique en un atome

situé à l'intérieur du cristal étant par raison de symétrie nécessairement nul, on aura :

$$-\Delta\sigma_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} > -\Delta\sigma_{\{011\}}$$

$$\Delta P_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} > \Delta P_{\{011\}}$$

$\Delta P_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ et $\Delta P_{\{011\}}$ étant respectivement les énergies d'activation de dépolarisation nécessaires à la diffusion d'une particule cristalline sur les faces $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ et $\{0\ 1\ 1\}$.

Le calcul approximatif des énergies $\Delta P_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ et $\Delta P_{\{011\}}$ nous a conduit aux valeurs

$$\Delta P_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} \# 1 \quad \text{Kcal/mole}$$

$$\Delta P_{\{011\}} \# 0,2 \quad \text{Kcal/mole}$$

VI.3.4. Interpretation de la morphologie des cristaux obtenus.

Les parcours moyens $x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ et $x_{s\{011\}}$ d'une particule cristalline sur les faces $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ et $\{0\ 1\ 1\}$ sont, en l'absence d'impuretés, données par les expressions suivantes, dérivant de la relation (II. 15).

$$x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}} = x'_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}} \exp\left(\frac{-\Delta P_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}}{2kT}\right) = -0,44\ x'_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}} \text{ à } 25°C$$

$$x_{s\{011\}} = x'_{s\{011\}} \exp\left(\frac{-\Delta P_{\{011\}}}{2kT}\right) = -0,84\ x'_{s\{011\}} \text{ à } 25°C$$

$x'_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}} = x'_{s\{011\}}$ est la valeur du parcours moyen déterminée sans tenir compte de la polarisation superficielle des faces cristallines.

On peut admettre, d'après les valeurs habituellement indiquées pour les parcours moyens et pour la distance x_o entre les crans d'un gradin, que l'on a

$$x_o < x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}} < x_{s\{011\}}$$

Par croissance en phase vapeur, le rapport des vitesses normales de croissance $R_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ et $R_{\{011\}}$ des faces opposées $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ et $\{0\ 1\ 1\}$ s'exprimera donc à l'aide de la relation (II. 19), lorsque la loi de croissance $R(\gamma)$ sera parabolique :

$$\frac{R_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}}{R_{\{011\}}} = \frac{x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}}}{x_{s\{011\}}} = 0,51 \text{ à } 25°C$$

Par croissance à partir de solutions, les énergies d'activation nécessaires à la diffusion d'une particule cristalline sur les faces $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ et $\{0\ 1\ 1\}$ seront respectivement augmentées des valeurs $H_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ et $H_{\{011\}}$, représentant les énergies de désorption d'une molécule de solvant fixée en un site I de Kossel sur chacune d'elles (cf. paragraphe II. 1. 7).

Il est alors possible que les énergies de désorption $H_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ et $H_{\{011\}}$ soient suffisamment élevées pour que les valeurs de $x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ et $x_{s\{011\}}$ deviennent inférieures à celles de x_o. S'il en est ainsi, par application des relations (II. 20) et (II. 23), on obtiendra :

lorsque la loi de croissance $R(\gamma)$ sera parabolique

$$\frac{R_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}}{R_{\{011\}}} = \left(\frac{x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}}}{x_{s\{011\}}}\right)^2 = 0,26 \exp\left(-\frac{H_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} - H_{\{011\}}}{kT}\right) \text{ à } 25°C$$

lorsque la loi de croissance $R(\gamma)$ sera linéaire,

$$\frac{R_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}}{R_{\{011\}}} = \frac{x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}}}{x_{s\{011\}}} = 0,51 \exp\left(-\frac{H_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} - H_{\{011\}}}{2kT}\right) \text{ à } 25°C$$

La plus grande importance du tétraèdre $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ sur les cristaux obtenus à partir de solutions faiblement sursaturées peut ainsi s'expliquer en supposant que $x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}} < x_{s\{011\}}$; donc que

$$H_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} - H_{\{011\}} < \Delta P_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} - \Delta P_{\{011\}}$$

Le fait que le tétraèdre $\{0\ 1\ 1\}$ était plus développé sur les cristaux obtenus dans l'eau à la sursaturation relative $\gamma = 0,02$ (photo V. 13), que sur ceux obtenus à $\gamma < 0,005$ (photo V. 12), proviendrait alors de ce que la loi de croissance était linéaire dans le premier cas et parabolique dans le second.

La présence exclusive du tétraèdre $\{0\ 1\ 1\}$ sur les cristaux obtenus à forte sursaturation est inexplicable par le mécanisme de diffusion superficielle des particules cristallines, vers les gradins d'une spirale de croissance. On peut admettre alors que, la germination bidimensionnelle étant probable à forte sursaturation, le rapport $R_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{011\}}$ s'exprime de la façon suivante (cf. relation (II. 26)).

$$R_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}/R_{\{011\}} = \frac{x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}}}{x_{s\{011\}}} \exp\left(-\frac{A_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} - A_{\{011\}}}{kT}\right)$$

Etant donné que $x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}}/x_{s\{011\}} < 1$, la présence exclusive du tétraèdre $\{0\ 1\ 1\}$ ne peut s'expliquer que si l'on a

$$A_{\{011\}} > A_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}$$

c'est-à-dire si l'énergie d'adsorption des dipôles de solvant est moins élevée sur les lisières qui limitent les germes bidimensionnels situés sur les faces $\{0\ 1\ 1\}$, que sur celles qui limitent les germes situés sur les faces $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$. On aboutit ainsi à la conclusion suivant laquelle l'énergie d'interaction des dipôles de solvant et des ions situés en surface des lisières, serait plus élevée avec les ions les moins polarisables $N(C_2H_5)_4^+$. Le fait que l'inversion du développement relatif des deux tétraèdres se produise à une sursaturation beaucoup plus faible dans l'acétonitrile que dans les autres solvants, permet de supposer que cette énergie croît avec le moment dipolaire des molécules de solvant.

VI. 4. BROMURE DE TETRA-PROPYLAMMONIUM $N(C_3H_7)_4Br$

Le groupe spatial et les coordonnées numériques des atomes d'azote et des anions sont identiques pour ce composé et l'iodure de tétraéthylammonium. La structure superficielle des faces $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ et $\{0\ 1\ 1\}$, et des lisières qui limitent les germes bidimensionnels situés sur ces faces, s'obtient donc aisément par comparaison avec l'iodure de tétraéthylammonium.

Les faces $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ et $\{0\ 1\ 1\}$ se terminent respectivement par les ions Br^- et $N(C_3H_7)_4^+$, tandis que les lisières qui limitent les germes bidimensionnels sur ces faces se terminent par les ions $N(C_3H_7)_4^+$ et Br^-.

La maille construite sur les rangées $[1\ 1\ 0]$, $[\bar{1}\ 1\ 0]$ et $[0\ 0\ 1]$ de paramètres $a\sqrt{2} = 11,65$ Å et $c = 10,92$ Å, peut être considérée comme analogue à la maille cubique d'un composé AB appartenant au type blende, de paramètre $a = 11,65$ Å, les atomes B et A étant alors les ions Br^- et $N(C_3H_7)_4^+$. Les valeurs des énergies de polarisation superficielle $\Delta\sigma_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ et $\Delta\sigma_{\{011\}}$ peuvent alors être calculées avec une bonne approximation, à l'aide des relations (IV. 1) et (IV. 2). On a ainsi trouvé, en prenant pour les polarisabilités électroniques des ions les valeurs $\alpha_{Br^-} = 4,97$ et $\alpha_{N(C_3H_7)_4^+} = 0$,

$$\Delta\sigma_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} = -3,2 \text{ ergs/cm}^2 \quad \text{et} \quad \Delta\sigma_{\{011\}} = -0,6 \text{ ergs/cm}^2$$

$$\Delta P_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} = 0,27 \text{ Kcal/mole} \quad \text{et} \quad \Delta P_{\{011\}} = 0,01 \text{ Kcal/mole}$$

$\Delta P_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ et $\Delta P_{\{011\}}$ étant respectivement les énergies d'activation nécessaires à la diffusion d'une particule cristalline sur les faces $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ et $\{0\ 1\ 1\}$.

Par croissance en phase vapeur, on peut admettre que les parcours moyens $x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ et $x_{s\{011\}}$ d'une particule cristalline sur les faces $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ et $\{0\ 1\ 1\}$, et la distance x_o entre les crans d'un gradin sont reliés entre eux par l'inégalité

$$x_o < x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}} < x_{s\{011\}}$$

Le rapport des vitesses normales de croissance $R_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ et $R_{\{011\}}$ des faces $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ et $\{0\ 1\ 1\}$ calculé à partir des relations (II. 19) et (II. 16) a la valeur :

$$\frac{R_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}}{R_{\{011\}}} = 0,79 \text{ à } 25°C$$

lorsque la loi de croissance $R(\gamma)$ est parabolique.

Par croissance à partir de solutions faiblement sursaturées, et en admettant que les valeurs de $x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}}$ et $x_{s\{011\}}$ deviennent inférieures à x_o, on obtiendra, par application des relations (II. 20) et (II. 25) lorsque la loi de croissance $R(\gamma)$ est parabolique,

$$\frac{R_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}}{R_{\{011\}}} = 0,65 \exp\left(-\frac{H_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} - H_{\{011\}}}{kT}\right) \text{ à } 25°C$$

et suivant les relations (II. 23) et (II. 25) lorsque la loi de croissance $R(\gamma)$ est linéaire,

$$\frac{R_{\{0\bar{1}\bar{1}\}}}{R_{\{011\}}} = 0,79 \exp\left(-\frac{H_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} - H_{\{011\}}}{2kT}\right) \text{ à } 25°C$$

Comme dans le cas de l'iodure de tétraéthylammonium, la plus grande importance du tétraèdre $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ sur les cristaux obtenus à partir de solutions faiblement sursaturées laisse supposer que $x_{s\{0\bar{1}\bar{1}\}} < x_{s\{011\}}$, donc que $H_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} - H_{\{011\}} < \Delta P_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} - \Delta P_{\{011\}}$.

Le fait que le tétraèdre $\{0\ 1\ 1\}$ conservait cependant un développement important, par croissance lente d'un germe cristallin dans le dichloroéthane (1.2), est en accord avec la faible valeur trouvée pour $\Delta P_{\{0\bar{1}\bar{1}\}} - \Delta P_{\{011\}}$.

La présence exclusive du tétraèdre $\{0\ 1\ 1\}$ sur les cristaux obtenus à partir de solutions fortement sursaturées peut s'expliquer, comme dans le cas de l'iodure de tétraéthylammonium, par une moins forte énergie d'adsorption des dipôles de solvant sur les lisières qui limitent les germes bidimensionnels situés sur les faces $\{0\ 1\ 1\}$. On aboutit ainsi également à la conclusion suivant laquelle l'énergie d'interaction des dipôles de solvant et des ions situés en surface des lisières, serait plus élevée avec les ions les moins polarisables $N(C_3H_7)_4^+$.

CONCLUSION

Nous avons pu établir que le rapport $R_i/R_{\bar{i}}$ des vitesses normales de croissance de deux faces opposées i et $\bar{i}$, appartenant à deux formes complémentaires {h k l} et $\{\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}\}$ d'un cristal non centrosymétrique, dépend :

1/ de la différence $\Delta P_i - \Delta P_{\bar{i}}$ entre les énergies d'activation de dépolarisation ΔP_i et $\Delta P_{\bar{i}}$ nécessaires à la diffusion d'une particule cristalline sur ces faces, lorsque la croissance s'effectue selon le mécanisme de diffusion superficielle de Burton, Cabrera et Frank.

2/ de la différence $A_i - A_{\bar{i}}$ entre les énergies d'activation A_i et $A_{\bar{i}}$ nécessaires à la formation d'un germe bidimensionnel sur ces faces, et de la valeur de $\Delta P_i - \Delta P_{\bar{i}}$, lorsque la croissance s'effectue selon le mécanisme de Volmer.

Nous avons montré que, par croissance à partir de solutions, l'action du solvant pouvait :

1/ faire varier la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ dans le même sens que celle de la polarisation.

2/ inverser les valeurs du rapport $R_i/R_{\bar{i}}$, soit dès les très faibles sursaturations, soit uniquement aux fortes sursaturations. Cette inversion est explicable si la croissance s'effectue par diffusion superficielle des particules cristallines vers les gradins d'une spirale aux faibles sursaturations, et par germination bidimensionnelle aux fortes sursaturations, lorsque les cristaux sont suffisamment petits pour être exempts de dislocations.

3/ faire apparaître des faces de type S ou K.

La valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ en fonction de $\Delta P_i - \Delta P_{\bar{i}}$ a été calculée pour les faces {1 1 1} et $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ de plusieurs composés du type sphalérite, {0 1 1} et $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ de $N(C_2H_5)_4I$ et $N(C_3H_7)_4Br$, et pour les hémibases (0 0 0 1) et $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ de quelques composés du type wurtzite et de $C(NH_2)_3I$. Elle a été estimée qualitativement pour les faces {1 0 0} et $\{\bar{1}\ 0\ 0\}$, {1 1 1} et $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ de $NiSO_3$, $6H_2O$. Les valeurs obtenues pour les composés ioniques tels que $N(C_2H_5)_4I$, $N(C_3H_7)_4Br$, ainsi que pour $NiSO_3$, $6H_2O$ et les composés du type sphalérite tels que CuCl, CuBr, CuI et BeO, sont en accord avec les valeurs expérimentales déduites de la morphologie cristalline. Avec $C(NH_2)_3I$, les résultats numériques nous ont montré que, lorsque la polarisation des ions situés à l'intérieur du cristal est importante, la vitesse normale de croissance peut être plus faible pour les faces les moins polarisées (ici $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$) que pour leurs opposées (ici (0 0 0 1)).

Pour d'autres composés tels que ZnS, ZnO, CdSe, GaAs, InSb etc..., l'accord entre les résultats numériques et expérimentaux n'est pas satisfaisant. Une action des impuretés étant improbable dans le cas de la croissance de GaAs et InSb à partir du bain fondu, nous sommes conduits à supposer que les charges portées par les atomes des couches superficielles, sont supérieures à celles que portent les atomes situés à l'intérieur du cristal.

L'apparition des pyramides $\{h\ 0\ i\ \bar{1}\}$ sur les cristaux de $C(NH_2)_3I$, et de la pyramide $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ sur les cristaux de $NiSO_3$, $6H_2O$, a pu être interprétée par une action du solvant sur ces faces. L'inversion du développement relatif des tétraèdres $\{0\ 1\ 1\}$ et $\{0\ \bar{1}\ \bar{1}\}$, obtenue à forte sursaturation sur les cristaux de $N(C_2H_5)_4I$ et $N(C_3H_7)_4Br$, laisse supposer que l'énergie d'adsorption des molécules de solvant est plus élevée sur les faces $\{0\ 1\ 1\}$ qui se terminent par les ions les moins polarisables, que sur leurs opposées. Nous avons remarqué avec $N(C_2H_5)_4I$ que la modification du faciès cristallin se manifestait à une sursaturation d'autant plus faible que le moment dipolaire du solvant était plus élevé.

BIBLIOGRAPHIE

ANDRESEN A. F. (1957) - Acta Crystallogr. *10*, 107.

ANGELL C. L. et SHEPPARD N. (1957) - Trans. Faraday Soc. *53*, 589.

AUSTERMAN S. B., BERLINCOURT D. A. et KRUEGER H. H. A. (1963) - J. Appl. Phys. *34*, 339.

BENNEMA P. (1964) - 7e Séminaire de la Schlucht. Université de Nancy.

BENNEMA P. (1965) - The rate of growth of crystals from slightly supersaturated solutions - Thèse. V. B. B. Kleine der A3-4 Groningen.

BENSON G. C. (1961) - J. Chem. Phys. *35*, 2113.

BIEMULLER J. (1926) - Z. Phys. *38*, 759.

BIENFAIT M., BOISTELLE R., et KERN R. (1963) - C. R. Acad. Sci. *256*, 2189.

BIENFAIT M., BOISTELLE R., et KERN R. (1964) - C. R. Acad. Sci. *258*, 880.

BIENFAIT M., et KERN R. (1964) - Bull. Soc. franç. Miner. Crist. *87*, 604.

BORN M. et MAYER J. E. (1932) - Z. Phys. *75*, 1.

BORN M. et STERN O. (1919) - Ber. Berliner Akademie *48*, 901.

BRANDES H. (1927) - Z. Phys. Chem. A. *126*, 196.

BRAVAIS A. (1866) - Etudes cristallographiques. Paris - Gauthiers-Villars

BURTON W. K., et CABRERA N. (1949) - Disc. Faraday Soc. *5*, 33.

BURTON W. K., CABRERA N. et FRANK F. C. (1949) - Nature, *163*, 398.

BURTON W. K., CABRERA N. et FRANK F. C. (1951) - Phil. Trans. Roy. Soc. A. *243*, 299.

CABRERA N. et LEVINE M. M. (1956) - Phil. Mag. *1*, 450.

CADORET R. (1964) - C. R. Acad. Sci. *259*, 2625.

CADORET R. et MONIER J. C. (1960) - C. R. Acad. Sci. *250*, 3680.

CADORET R. et MONIER J. C. (1963) - C. R. Acad. Sci. *256*, 5110.

CADORET R. et MONIER J. C. (1963) - C. R. Acad. Sci. *256*, 5320.

CADORET R. et MONIER J. C. (1965) - 152e Colloque International C. N. R. S. , sur l'adsorption et la croissance cristalline, 6-12 juin-Nancy.

COSTER D., KNOL K. S., et PRINS J. A. (1930) - Z. Phys. *63*, 345.

CURIE P. (1885) - Bull. Soc. franç. Minér. *8*, 145.

DAUBEN C. H. et TEMPLETON D. H. (1955) - Acta Crystallogr. *8*, 841.

DENT B. M. (1929) - Phil. Mag. *8*, 530.

DONNAY J. D. H. et HARKER D. (1937) - Amer. Mineral. *22*, 446.

ELLIS S. G. (1959) - J. Appl. Phys. *30*, 947.

EWALD P. P. (1921) - Ann. Physik. *64*, 253.

FOK M. F. (1963) - Soviet physics Solids State *6*, 1086.

FRANK F. C. (1949) - Disc. Faraday Soc. *5*, 48.

FRENKEL J. (1945) - J. Phys. U. R. S. S. *9*, 392.

GATOS H. C. et LAVINE M. C. (1960) - J. Electrochem. Soc. *107*, 427.

GATOS H. C., MOODY P. L. et LAVINE M. C. (1960) - J. Appl. Phys. *31*, 212.

GIBBS J. W. (1875) - Sci. Papers Trans. Conn. Acad. *108* , 343. 524.

GIBBS J. W. (1878) - Collected works, 1928, 325 - Londres Longmans, Green and Co.

GRANDJEAN D. (1961) - Diplôme d'Etudes Supérieures - Nancy.

GRANDJEAN D., WEISS R., et KERN R. (1962) - C. R. Acad. Sci. *255*, 964 .

GRIFFON M. (LEDESERT Mme) et MONIER J. C. (1960) - C. R. Acad. Sci. *250*, 1677.

HARTMAN P. (1953) - Relations between structure and morphology of crystals - Thèse-Groningen.

HARTMAN P. (1956) - Acta Crystallogr. *9*, 569.

HARTMAN P. (1959) - Acta Crystallogr. *12*, 432.

HARTMAN P. (1959) - Bull. Soc. franç. Minér. Crist. *82*, 162.

HARTMAN P. (1963) - Z. Krist. *119*, 65.

HARTMAN P. et KERN R. (1964) - C. R. Acad. Sci. *258*, 4591.

HARTMAN P. et PERDOK W. G. (1955) - Acta Crystallogr. *8*, 49.

HARTMAN P. et PERDOK W. G. (1955) - Acta Crystallogr. *8*, 521.

HASS M. et HENVIS B. W. (1962) - J. Phys. Chem. Solids, *23*, 1099.

HONIGMANN B. (1954) - Z. Elektrochem *58*, 322.

HONIGMANN B. (1958) - Fortschr. Physik. Chem. *4*, 1.

HONIGMANN B. (1958) - Gleichgewichts und Wachstumsformen von Kristallen. Steinkopff Verlag. Darmstadt.

HONIGMANN B. (1963) - Bull. Soc. franç. Minèr. Crist. *86* , 408.

HONIGMANN B. et HEYER H. (1957) - Z. Elektrochem *61*, 74.

HONIGMANN B. et STRANSKI I. N. (1952) - Z. Elektrochem *56*, 338.

HUANG K. et WYLLIE G. (1949) - Proc. Phys. Soc. A. *62*, 180.

International Tables for X. Ray Crystallography III (1962).

JAHNKE, EMDE et LOSCH (1960) - Tafeln Höherer Funktionen - Stuttgart B. G. Teubner.

JOHNSEN A. (1910) - Wachstum and Auflösung der Kristallen, Engelmann , Leipzig.

KERN R. (1953) - Bull. Soc. franç. Minér. Crist. *76*, 325.

KERN R. (1953) - Bull. Soc. franç. Minér. Crist. *76*, 365.

KERN R. (1955) - Bull. Soc. franç. Minér. Crist. *78*, 461.

KERN R. (1955) - Bull. Soc. franç. Minér. Crist. *78*, 497.

KERN R. et MONIER J. C. (1955) - C. R. Acad. Sci. *240*, 2430.

KERN R. et MONIER J. C. (1955) - Bull. Soc. franç. Minér. Crist. *78* , 585.

KERN R. et MONIER J. C. (1956) - Bull. Soc. franç. Minér. Crist. *79*, 129.

KLASENS H. A., PERDOK W. G., et TERPSTRA P. (1936) - Z. Krist. *94*, 1.

KLIJA M. O. (1955) - Dokl, Akad. Nauk. SSSR., *100*, 259.

KOSSEL W. (1927) - Nach Gess Wiss. Math. phys. Gottingen 135.

LEDESERT M. et MONIER J. C. (1965) - 152e Colloque International C. N. R. S. sur l'adsorption et la croissance cristalline, 6-12 juin - Nancy.

LEMMLEIN G. (1954) - Dokl. Akad. Nauk. SSSR. *98*, 973.

LENNARD-JONES J. E. et DENT B. M. (1928) - Proc. Roy. Soc. A. *121*, 247.

MADELUNG E. (1918) - Phys. Z. *19*, 524.

MARIANO A. N. et HANNEMAN R. E. (1963) - J. Appl. Phys. *34*, 384.

MOLIERE K., RATHJE W. et STRANSKI I. N. (1949) - Disc. Faraday Soc. *5*, 21.

MONIER J. C. et KERN R. (1955) - C. R. Acad. Sci. *241*, 69.

MONIER J. C. et KERN R. (1956) - Bull. Soc. franç. Minér. Crist. *79*, 495.

MOODY P. L., GATOS H. C. et LAVINE M. C. (1960) - J. Appl. Phys. *31*, 1696.

MOSS T. S. (1959) - Optical properties of semiconductors, Academy Press. Londres.

MUTAFTSCHIEV B. (1965) - 152e Colloque International C. N. R. S. sur l'Adsorption et la Croissance cristalline - 6-12 juin - Nancy.

PATEK K. (1962) - Czechosl. J. Phys. B. *12*, 216.

RICHARDS J. L. (1960) - J. Appl. Phys. *31*, 600.

ROUSSEAU J. J. (1964) - Diplôme d'Etudes Supérieures CAEN.

SHUTTLEWORTH R. (1949) - Proc. Phys. Soc. A. *62*, 167.

SLAVIK Fr. (1885) - Z. Krist. *10*, 274.

STRANSKI I. N. (1949) - Disc. Faraday. Soc. *5*, 13.

STRANSKI I. N. et KAISCHEW R. (1931) - Z. Krist. *78*, 373.

STRANSKI I. N. et KAISCHEW R. (1934) - Z. Physik. Chem. B. *26*, 100.

STRANSKI I. N. et KAISCHEW R. (1935) - Ann. Physik, *23*, 330.

STRANSKI I. N. et KAISCHEW R. (1935) - Physik Z. *36*, 393.

THEILACKER W. (1935) - Z. Krist. *90*, 51.

VERWEY E. J. W. (1946) - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas *65*, 521.

VOLMER M. (1939) - Kinetik der Phasenbildung Leipzig.

VOLMER M. et ESTERMANN I. (1921) - Z. Phys. *7*, 13.

WAGNER L. (1907) - Z. Krist. *43*, 191.

WAIT E. et POWEL H. M. (1958) - J. Chem. Soc. 1872.

WELLS A. F. (1946) - Phil. Mag. *37*, 184.

WELLS A. F. (1949) - Disc. Faraday Soc. *5*, 197.

WHITE J. G. et ROTH W. C. (1959) - J. Appl. Phys. *30*, 946.

WOLFF G. A., KECK P. H., et BRODER J. D. (1954) - Phys. Rev. *94*, 753.

WULFF G. (1901) - Z. Krist *34*, 449.

ZALKIN A. (1957) - Acta Crystallogr. *10*, 557.

ZARE R., COOK W. R., SHIOZAWA Jr et L. R. (1961) - Nature *189*, 217.

LISTE DES SYMBOLES INTRODUITS DANS LES CHAPITRES I ET II

σ_i : enthalpie libre par unité de surface d'une face i.

F_i : aire de la face i.

h_i : distance de la face i au centre du cristal.

V_c : volume du cristal.

n_c : nombre de molécules du cristal.

v_o : volume d'une molécule dans le cristal.

$\Phi_{1/2}$: travail moyen de séparation d'un site de demi-cristal.

Φ_h : travail moyen de séparation d'une face cristalline par molécule.

$\mu_{1/2}$: potentiel chimique de la phase ambiante saturée.

μ_h : potentiel chimique de la phase ambiante sursaturée.

α : degré de dépassement (ou de sursaturation) de la phase ambiante.

T : température absolue.

k : constante de Boltzmann.

${}_i\rho_s$: enthalpie libre par unité de longueur d'un gradin (ou lisière) de direction s, qui limite un germe bidimensionnel sur une face i.

${}_i l_s$: longueur de cette lisière de direction s.

${}_i h_s$: distance de la lisière de direction s au centre du germe.

f_o : aire occupée par une molécule sur une lisière.

n_g : nombre de molécules d'un germe bidimensionnel.

ΔG_i : enthalpie libre d'un germe bidimensionnel situé sur la face i, en équilibre avec la phase ambiante.

A_i : énergie d'activation nécessaire à la formation d'un germe bidimensionnel critique sur la face i.

σ_i' : enthalpie libre de la face i supposée idéale, par unité de surface.

$\Delta\sigma_i$: terme de l'enthalpie libre σ_i dû à la déformation superficielle, appelé énergie de déformation, ou de polarisation superficielle.

γ : sursaturation relative de la phase ambiante.

n_s : nombre de particules cristallines adsorbées par cm^2 sur une face.

n_{∞} : nombre de particules cristallines adsorbées par cm^2 sur une face, lorsque la sursaturation relative γ est nulle.

n_o : nombre de sites d'adsorption, ou sites I de Kossel, par cm^2, sur une face.

a : distance entre deux sites d'adsorption.

D_s : coefficient de diffusion d'une particule cristalline sur une face.

τ_s : temps moyen de séjour d'une particule cristalline sur une face.

x_s : parcours moyen d'une particule cristalline sur une face.

W_s : énergie nécessaire pour déplacer une particule cristalline d'un site III en un site I de Kossel.

A_s : énergie nécessaire pour désorber une particule cristalline adsorbée en un site I de Kossel.

U_s : énergie d'activation nécessaire à la diffusion d'une particule cristalline sur une face.

r_c : rayon critique d'une spirale de croissance.

y_o : distance entre les gradins d'une spirale de croissance.

d_i : hauteur des gradins d'une spirale de croissance située sur une face i.

ρ : énergie libre d'un gradin par unité de longueur.

γ_g : sursaturation relative sur une face cristalline, près d'un gradin.

x_o : distance moyenne qui sépare les crans que possèdent un gradin.

W : énergie nécessaire à la formation d'un cran dans un gradin.

τ : temps de relaxation nécessaire à l'entrée d'une particule cristalline dans un cran.

V_{∞} : vitesse d'avancement d'un gradin sur une face.

R_i : vitesse normale de croissance d'une face i.

M : aire de la maille d'une face.

N : nombre de particules de cette maille.

Ω : volume d'une particule dans le cristal.

β : facteur de retard dépendant de τ.

c_o : facteur de retard introduit dans les relations $V_{\infty}(\gamma)$ et $R(\gamma)$ lorsque $x_s \leqslant x_o$.

C : pente de la droite qui décrit la loi de croissance $R(\gamma)$ lorsqu'elle est linéaire.

C/γ_1 : paramètre de la courbe $R(\gamma)$ lorsque la loi de croissance est parabolique.

$(\Delta P)_s$: variation de l'énergie de polarisation d'une particule superficielle Y entraînée par l'adsorption d'une particule cristalline X sur Y.

ΔP^* : variation de l'énergie de polarisation d'une particule cristalline X entraînée par son adsorption sur la particule superficielle Y.

P_o : énergie de polarisation d'une particule située au centre du cristal.

ΔP : variation de l'énergie d'activation de diffusion correspondant à la dépolarisation des particules superficielles.

H : énergie de désorption d'une molécule de solvant fixée sur une particule superficielle.

ΔP_H : variation de l'énergie de polarisation de cette particule superficielle produite par la désorption de la molécule de solvant.

H' : valeur de H en supposant $\Delta P_H = 0$.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 7

CHAPITRE I - RAPPELS THEORIQUES SUR LA CROISSANCE CRISTALLINE 9

I. 1. Mécanismes de la croissance cristalline 9

I. 1. 1. Modèle de Kossel 9
I. 1. 2. Mécanisme de croissance en phase vapeur selon Volmer 10
I. 1. 3. Mécanisme de croissance en phase vapeur selon Burton, Cabrera et Frank 10

I. 2. Classification des faces cristallines 11

I. 2. 1. Classification de Stranski-Kaischew reliée à la forme d'équilibre 11
- Forme d'équilibre des cristaux 11
- Forme d'équilibre d'un germe bidimensionnel sur une face plane i 13
- Classification des faces cristallines selon leur mode de croissance, d'après Stranski et Kaischew . . . 14

I. 2. 2. Classification structurale de Hartman et Perdok . . 15

I. 3. Influence de la déformation des particules superficielles, et de leur solvatation, sur la forme d'équilibre des cristaux non centrosymétriques 16

I. 3. 1. Influence de la déformation des particules superficielles 16
I. 3. 2. Influence de la solvatation des particules superficielles 17

CHAPITRE II - INFLUENCE DE LA DEFORMATION ET DE LA SOLVATATION DES COUCHES SUPERFICIELLES, SUR LES VITESSES NORMALES DE CROISSANCE DES FACES OPPOSEES D'UN CRISTAL NON CENTROSYMETRIQUE 19

II. 1. Rapport des vitesses normales de croissance de deux faces opposées de type F d'un cristal non centrosymétrique dans le domaine des faibles sursaturations 19

Pages

II. 1. 1. Couche d'adsorption de Volmer 19
II. 1. 2. Diffusion des particules cristallines sur une face F. 20
II. 1. 3. Vitesse de progression d'un gradin sur une face cristalline 20
II. 1. 4. Vitesse normale de croissance R_i d'une face i de type F 21
- Variation de R_i avec la sursaturation 22
- Variation de R_i avec x_s/x_o 22
- Variation de R_i avec β 23
II. 1. 5. Influence de la polarisation des particules superficielles sur la valeur des coefficients D_s, τ_s, x_s et n_{so} 23
II. 1. 6. Influence de la polarisation des particules superficielles sur le rapport $R_i/R_{\bar{i}}$ des vitesses normales de croissance de deux faces opposées i et $\bar{i}$, de type F, d'un cristal non centrosymétrique 25
- Très faibles sursaturations pour lesquelles $y_{oi} \gg 2x_{si}$ et $y_{oi} \gg 2x_{s\bar{i}}$ 25
- Sursaturations suffisamment élevées pour que l'on ait $y_{oi} \ll 2x_{si}$ et $y_{oi} \ll 2x_{s\bar{i}}$ 26
- Influence des facteurs β_i et $\beta_{\bar{i}}$ sur $R_i/R_{\bar{i}}$ 27

Conclusion 27

II. 1. 7. Influence du solvant sur la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ 28

II. 2. Rapport des vitesses normales $R_i/R_{\bar{i}}$ de deux faces opposées i et $\bar{i}$ de type F d'un cristal non centrosymétrique, à forte sursaturation, lorsque la croissance se fait par germination bidimensionnelle 30

II. 2. 1. Influence de la polarisation des couches superficielles sur la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ 30
II. 2. 2. Influence du solvant sur la valeur de $R_i/R_{\bar{i}}$ 31

II. 3. Influence du solvant sur la croissance de deux faces opposées de type S 33

CHAPITRE III - METHODE DE CALCUL DES ENERGIES DE POLARISATION 35

III. 1. Méthode de calcul du champ électrostatique en un point situé à la surface ou à l'intérieur d'un cristal 35

III. 1. 1. Calcul du potentiel électrostatique en un point situé à la surface ou à l'intérieur d'un cristal selon Madelung et Hartman 35
- Potentiel V créé en un point I de l'espace par une rangée de 2L charges ponctuelles E réparties suivant la période p 35
- Potentiel V créé en un point I de l'espace par une rangée de 2L charges positives E réparties suivant la période p, et une rangée de 2L charges négatives réparties suivant la même période p 36
- Potentiel V_m créé en un point I de l'espace par

Pages

une couche stoéchiométrique m de charges ponctuelles +E et -E réparties suivant la même période p sur les rangées de même direction $\vec{Ox}$. 37
- Potentiel V créé en un point I de l'espace par un ensemble de couches m stoéchiométriques, parallèles et identiques 38
- Potentiel V en un site atomique d'un cristal ... 38

III. 1. 2. Calcul du champ électrostatique en un point situé à la surface ou à l'intérieur d'un cristal 39
- Champ électrostatique $\vec{g}_m$ créé en un point I de l'espace par une couche stoéchiométrique, m, de charges ponctuelles, +E et -E, réparties suivant la période p sur des rangées de même direction $\vec{Ox}$ 39
- Champ électrostatique $\vec{g}$ créé en un point I de l'espace par un ensemble de couches m stoechiométriques, parallèles et identiques 40
- Champ électrostatique en un site atomique superd'une face cristalline 41
- Champ électrostatique sur un atome situé au centre d'un cristal 41

III. 1. 3. Influence des couches de dipôles induits sur le potentiel et le champ électrostatiques créés en un site atomique d'un cristal 42

III. 2. Calcul des énergies de polarisation relatives aux faces de type F d'un cristal non centrosymétrique 44

III. 2. 1. Energies de polarisation superficielle de deux faces opposées i et $\bar{i}$ 44

III. 2. 2. Energies d'activation ΔP_i et $\Delta P_{\bar{i}}$ nécessaires à la diffusion d'une particule cristalline sur les faces opposées i et $\bar{i}$ 45

CHAPITRE IV - INTERPRETATION DE LA MORPHOLOGIE DES CRISTAUX DU TYPE SPHALERITE ET WURTZITE 47

IV. 1. Résultats expérimentaux concernant la morphologie et l'orientation des formes mérièdres par rapport à la structure des composés du type sphalérite, chalcopyrite et wurtzite 47

IV. 1. 1. Composés du type sphalérite et chalcopyrite 47

IV. 1. 2. Composé du type wurtzite 49

IV. 2. Interprétation de la morphologie des cristaux du type sphalérite et chalcopyrite étudiés 49

IV. 2. 1. Structure superficielle des faces cristallines {1 1 1} et $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ des composés du type sphalérite 49

IV. 2. 2. Structure superficielle des lisières des germes bidimensionnels situés sur les faces {1 1 1} et $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}\}$ des composés du type sphalérite 51

IV. 2. 3. Structure superficielle des faces {1 1 2} et $\{\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{2}\}$ de la chalcopyrite et des lisières des germes bidimensionnels situés sur ces faces 52

Pages

IV. 2. 4. Energies de polarisation superficielle des faces {1 1 1} et {$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$} des composés du type sphalérite. 53
- Champ électrostatique $\vec{\mathcal{E}}_r$ en un site atomique d'un cristal 53
- Energies de polarisation superficielle des faces {1 1 1} et {$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$} 55
- Energies de dépolarisation $\Delta P\{111\}$ et $\Delta P\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ nécessaires à la diffusion d'une molécule AB sur les faces opposées {1 1 1} et {$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$} 55
- Résultats numériques 55

IV. 2. 5. Rapport des vitesses normales de croissance $R\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ et $R\{111\}$ de deux faces opposées {$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$} et {1 1 1} des composés du type sphalérite 56

IV. 2. 6. Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux 58

IV. 2. 7. Cas de la chalcopyrite 59

IV. 3. Interprétation de la morphologie des cristaux du type wurtzite étudiés : ZnS, ZnO, et BeO 59

IV. 3. 1. Structure superficielle des faces cristallines 59

IV. 3. 2. Structure superficielle des lisières des germes bimensionnels 61

IV. 3. 3. Energies de polarisation superficielle des faces cristallines 62
- Monoèdres (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$) 62
- Pyramides {1 $\bar{1}$ 0 1} et {1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$} 63

IV. 3. 4. Rapport des vitesses normales de croissance de deux faces opposées des composés du type wurtzite 63
- Monoèdres (0 0 0 1) et (0 0 0 $\bar{1}$) 63
- Pyramides {1 $\bar{1}$ 0 1} et {1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$} 64

IV. 3. 5. Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques 65

IV. 4. Conclusion 65

CHAPITRE V - ETUDE EXPERIMENTALE DE COMPOSES NON CENTROSYMETRIQUES DE STRUCTURES DIVERSES 67

V. 1. Hexaméthylènetétramine $(CH_2)_6N_4$ 67

V. 2. Iodure de guanidine $C(NH_2)_3I$ 68

V. 2. 1. Cristallisations à partir de la phase vapeur 69

V. 2. 2. Cristallisations à partir de solutions 71

V. 2. 3. Orientation des formes mérièdres par rapport à la structure 72

V. 3. Sulfite de nickel hexahydrate $NiSO_3$, $6H_2O$ 74

V. 3. 1. Résultats expérimentaux 74

V. 3. 2. Orientation des formes mérièdres par rapport à la structure 75

V. 4. Iodure de tétraéthylammonium $N(C_2H_5)_4I$ 78

Pages

V. 4. 1. Variation du développement relatif des deux tétraèdres {0 1 1} et {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} en fonction de la sursaturation, et des solvants utilisés 79
V. 4. 2. Forme de croissance aux très faibles sursaturations 80
V. 4. 3. Conclusion 80
V. 4. 4. Orientation du tétraèdre de faible sursaturation par rapport à la structure 82

V. 5. Bromure de tétrapropylammonium $N(C_3H_7)_4Br$ 82

CHAPITRE VI - INTERPRETATION DE LA MORPHOLOGIE DES CRISTAUX DE $C(NH_2)_3I$; $NiSO_3$, $6H_2O$; $N(C_2H_5)_4I$, $N(C_3H_7)_4Br$. 85

VI. 1. Iodure de guanidine $C(NH_2)_3I$ 85

VI. 1. 1. Structure superficielle des faces cristallines de type F 85
VI. 1. 2. Structure superficielle des lisières des germes bidimensionnels situés sur les hémibases 87
VI. 1. 3. Energies de polarisation superficielle des hémibases 87
VI. 1. 4. Interprétation de la morphologie des cristaux obtenus en phase vapeur 89
VI. 1. 5. Interprétation de la morphologie des cristaux obtenus en solutions 91

VI. 2. Sulfite de nickel hexahydraté $NiSO_3$, $6H_2O$ 93

VI. 2. 1. Structure superficielle des faces cristallines de type F 93
VI. 2. 2. Structure superficielle des lisières des germes bidimensionnels situés sur les faces (1 1 1) et ($\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$), {1 0 0} et {$\bar{1}$ 0 0} 96
VI. 2. 3. Energies de polarisation superficielle des faces {1 0 0}, {$\bar{1}$ 0 0}, (1 1 1) et ($\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$) 98
VI. 2. 4. Interprétation de la morphologie des cristaux obtenus 99

VI. 3. Iodure de tétraéthylammonium $N(C_2H_5)_4I$ 100

VI. 3. 1. Structure superficielle des faces cristallines de type F 100
VI. 3. 2. Structure superficielle des lisières des germes bidimensionnels situés sur les faces {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} et {0 1 1}. 102
VI. 3. 3. Energies de polarisation superficielle des faces {0 $\bar{1}$ $\bar{1}$} et {0 1 1} 103
VI. 3. 4. Interprétation de la morphologie des cristaux obtenus 104

VI. 4. Bromure de tétrapropylammonium $N(C_3H_7)_4Br$ 106

CONCLUSION 109

BIBLIOGRAPHIE 111

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ETUDE DES DEFAUTS DANS LES CRISTAUX PAR TOPOGRAPHIES AUX RAYONS X.

Vu
Le Doyen,
N . LOZAC'H

Vu
Le Président du Jury,
J. L. COJAN

Vu et permis d'imprimer
CAEN, le 5 octobre 1965
Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université
Y. MARTIN

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 139
1966